

**VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE HIERRO (Fe)
TOTAL Y MANGANESO (Mn) EN AGUA POTABLE, NATURAL Y RESIDUAL POR
ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de Químico

Presentado por:

EDILBERTO JOSÉ PACHECO VILLEGAS

MIRIAM BEATRIZ TORRES JULIO

Director

Edineldo Lans Ceballos

M.Sc Ciencias Químicas

Universidad de Córdoba

Facultad de Ciencias Básicas

Programa de Química

Montería – Colombia

2020

**VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE HIERRO(Fe)
TOTAL Y MANGANESO (Mn) EN AGUA POTABLE, NATURAL Y RESIDUAL POR
ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**



Presentado por:

EDILBERTO JOSÉ PACHECO VILLEGAS

MIRIAM BEATRIZ TORRES JULIO

**Trabajo de tesis presentado como requisito para optar el título de
QUÍMICO**

Director

EDINELDO LANS CEBALLOS. M.Sc

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MONTERÍA-CÓRDOBA

2020

TRABAJOS DE GRADO - Restricciones de Uso

DERECHOS DE PROPIEDAD INTELECTUAL - prohibición de reproducción

Todo el material contenido en este documento está protegido por la Constitución Política de Colombia, y las Leyes sobre propiedad intelectual concerniente a Derechos de Autor existentes en Colombia.

El uso de imágenes (figuras, mapas, fotografías, entre otras), tablas y demás elementos contenidos en este documento, que sea objeto de protección de la propiedad intelectual será únicamente para usos educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo, mencionando el autor o los autores. Cualquier uso distinto como el lucro o beneficio, reproducción, edición o modificación, entre otros aspectos, incurrirá en violación a la ley y estará sujeto a las sanciones que se establezcan con el fin de proteger los derechos del titular de la propiedad intelectual.

La responsabilidad ética, legal y científica de las ideas, conceptos y resultados del proyecto, serán responsabilidad de los autores. Artículo 61, acuerdo N° 093 del 26 de noviembre de 2002 del consejo superior.

NOTA DE ACEPTACIÓN

El trabajo de grado titulado ‘**validación de un método analítico para la determinación de hierro(Fe) total y manganeso (Mn) total en agua potable, natural y residual por espectroscopia de absorción atómica**` realizado por los estudiantes: EDILBERTO JOSÉ PACHECO VILEGAS Y MIRIAM BEATRIZ TORRES JULIO, cumple con los requisitos exigidos por la facultad de Ciencias Básicas para optar por el título de QUÍMICO ha sido aprobada.

EDINELDO LANS CEBALLOS. M.Sc

Director

JOSE JUAQUIN PINEDO HERNÁNDEZ. M.Sc

Jurado

JAIRO VILORIA ESPITIA. M.Sc

Jurado

DEDICATORIA

A Dios, Al creador de todas las cosas, a él que desde siempre ha estado para mí, dándome Fuerza y sabiduría en cada una de las ocasiones en las que estuve a punto de desistir; por ello, con toda la humildad que hay en mi corazón, dedico este trabajo a ti, mi Dios.

A mi hermana, Zuly Cerpa Villegas, que desde el primer día de universidad me motivó, me regañó y me hizo consciente de todo de lo que soy capaz de lograr si me lo propongo, y que si quisiera tocar las nubes lo podría hacer, que con buena actitud, confianza y sobretodo dedicación nada me sería imposible.

A mi padre, Edilberto Pacheco Molina, que es mi ídolo, mi modelo a seguir desde que tengo uso de razón, y la persona más admirable y trabajadora que existe, que con sus propios medios ha salido adelante él solo y que gracias a su resiliencia y apoyo este trabajo está por culminar.

A mi mejor amigo, Daniel Gómez Galindo, que es otro ejemplo de vida que prueba que lo único que se necesita para salir adelante y lograr todas tus metas es ganas y esfuerzo, y que a pesar de la distancia es un amigo incondicional que demuestra que no necesariamente todos los hermanos son de sangre.

A mi mejor amiga y compañera de tesis, Miriam Torres Julio, mi negra, la que se volvió compañera incondicional, la que me ha tendido las manos innumerables veces y la única capaz de soportarme tantos años y la que además me dio la satisfacción de compartir junto a ella esta experiencia.

Y Finalmente, a cada una de aquellas personas que a pesar de que hace mucho partieron de este mundo estoy seguro que me acompañaron en este proceso de formación profesional.

EDILBERTO PACHECO VILLEGAS

DEDICATORIA

A Dios, primeramente, por darme la vida, las fuerzas y las ganas para seguir adelante en medio de las adversidades, permitiéndome llegar hasta este momento tan importante de mi vida y formación profesional.

A mis padres Reinaldo Torres Carrillo y Carmen María Julio Gonzales, mis motores quienes a lo largo de toda mi vida me han brindado todo ese apoyo y amor incondicional, estando para mí en cada una de mis recaídas y aprendiendo de ellos a ser más fuertes y perseverante cada día.

A mis hermanos, Yesica Paola torres julio y yeferson Alberto Torres Julio por estar ahí para mi apoyándome, enseñándome a que se puede seguir adelante a pesar de los obstáculos que se nos presenten y que, con mucha valentía, ganas se pueden cumplir los sueños.

A uno de mis grandes mejores amigos Daniel Gómez Galindo, cuando su apoyo ha sido tan incondicional, su valentía, sus ganas por seguir adelante, su desempeño, su perseverancia me enseñaron que todo lo que te propongas en esta vida lo puedes lograr.

A mi otro mejor amigo y compañero de tesis Edilberto José pacheco Villegas, quien ha estado para mi tantas veces, en momentos de risas, de rabia, de alegrías, quien ha sido mi compañero de lucha y quien me ha enseñado a ser fuerte.

A mi compañero sentimental Manuel camilo Salgado Giraldo, ha sido un gran apoyo quien me ha enseñado amar la vida, vivirla disfrutar cada momento vivido como el ultimo y me ha apoyado mucho en momentos difíciles y en los mejores en el transcurrir de la carrera.

A mi querida amiga Yineth Páez Cavadia, aunque no estés con nosotros presencial sé que estas aquí a mi lado espiritualmente motivándome a seguir, así como siempre lo hiciste eres y serás una guerrera por siempre.

MIRIAM BEATRIZ TORRES JULIO

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, doy gracias infinitamente a Dios, por haberme dado fuerzas y valor para culminar esta etapa de mi vida.

Agradezco también la confianza y el apoyo brindado por parte de mi padre y hermana, que sin duda alguna en el trayecto de mi vida me ha demostrado su amor, corrigiendo mis faltas y celebrando mis triunfos.

A todos mis familiares quienes siempre estuvieron apoyándome a cada momento y quienes me tendieron la mano cuando la necesitaba.

Al profesor EDINELDO LANS CEBALLOS, quien me abrió las puertas de su Laboratorio, al profesor CRISTIAN MARIO VEGA Fabra quien gracias a su apoyo y conocimiento hicieron posible la culminación de esta investigación.

A los profesores JOSÉ JOAQUÍN PINEDO y JAIRO VILORIA ESPITIA por sus observaciones y sugerencias que me permitieron finalizar un trabajo exitoso.

A ARNALDO TRUJILLO y DIANA RAMÍREZ y al grupo de investigación GIAMP quienes gracias a su conocimiento y atención lograron de esta investigación una excelente experiencia.

A los compañeros que estuvieron en cada una de nuestra etapa de formación, que compartieron mi carrera de formación.

A la universidad de Córdoba y a cada docente del departamento de química quienes gracias a sus conocimientos y enseñanzas lograron fomentar en mí una buena educación.

Edilberto José pacheco Villegas

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, doy gracias infinitamente a Dios, por haberme dado fuerzas y valor para culminar esta etapa de mi vida.

Agradezco también la confianza y el apoyo brindado por parte de mi madre y padre, que sin duda alguna en el trayecto de mi vida me ha demostrado su amor, corrigiendo mis faltas y celebrando mis triunfos.

A todos mis familiares quienes siempre estuvieron apoyándome a cada momento y quienes me tendieron la mano cuando la necesitaba.

Al profesor EDINELDO LANS CEBALLOS, quien me abrió las puertas de su Laboratorio, al profesor CRISTIAN MARIO VEGA FABRA quien gracias a su apoyo y conocimiento hicieron posible la culminación de esta investigación.

A los profesores JOSÉ JOAQUÍN PINEDO y JAIRO VILORIA ESPITIA por sus observaciones y sugerencias que me permitieron finalizar un trabajo exitoso.

A ARNALDO TRUJILLO Y DIANA RAMÍREZ y al grupo de investigación GIAMP quienes gracias a su conocimiento y atención lograron de esta investigación una excelente experiencia.

A los compañeros que estuvieron en cada una de nuestra etapa de formación, que compartieron mi carrera de formación.

A la universidad de Córdoba y a cada docente del departamento de química quienes gracias a sus conocimientos y enseñanzas lograron fomentar en mí una buena educación.

Miriam Beatriz Torres Julio

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción.....	2
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo general	4
2.2 Objetivos específicos:	4
3. MARCO TEÓRICO	5
3.1 AGUA	5
3.1.2 Generalidades	5
3.1.3 Características de las fuentes comunes de agua.....	5
3.1.4 Contaminación del agua	6
3.2 HIERRO	8
3.2.3 Generalidades	8
3.2.4 Química del hierro.	9
3.2.5 Técnicas de análisis del hierro.	10
3.2.6 Problemas causados por la presencia del hierro en el agua.....	11
3.3 MANGANESO	11
3.3.3 Generalidades	11
3.3.4 Química del manganeso.....	12
3.3.5 Problemas causados por la presencia del manganeso en el agua	14
3.4 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	14
3.4.3 Absorción	15
3.4.4 Ley de beer – lambert	16
3.4.5 Instrumentación	16
3.4.6 Interferencias	20
3.5 ¿QUÉ ES VALIDACIÓN?	21
3.5.3 Patrones:.....	22
3.5.4 Blanco:.....	22
3.5.5 Muestra:	22
3.5.6 Muestra adicionada:	22
3.5.7 Curvas de calibración:	22
3.5.8 Aspectos de medición:.....	23
3.5.9 T de rechazo:.....	23
3.5.10 Exactitud:.....	23
3.6 Tipos de errores.....	24
3.6.3 Error instrumental o sistemático:	24
3.6.4 Error relativo o aleatorio:	24
3.6.5 Precisión:.....	25

3.6.6	Reproducibilidad intermedia o precisión intermedia:	25
3.6.7	Linealidad:	26
3.6.8	Sensibilidad:	26
3.6.9	Límite de detección instrumental(LDI):	26
3.6.10.	Límite de detección del método(LDM):	27
3.6.11.	Límite de cuantificación (LC):	27
3.6.12.	Incertidumbre.	27
4.	METODOLOGÍA	32
4.1	Equipos, Reactivos y Materiales	32
4.1.2	Equipos.	32
4.1.4	materiales.	32
4.2	Estandarización del método	33
4.3	preparación de reactivos	33
4.4	Determinación del hierro:	34
4.5	Determinación del Manganeso:	35
4.6	Evaluación de los parámetros de validación	36
4.6.2	Linealidad e Intervalo lineal.	36
4.6.3	Límite de Detección y Cuantificación.	36
4.6.3	Precisión.	37
4.6.4	Exactitud.	38
4.6.5	Incertidumbre.	38
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
5.1	Linealidad de Hierro total:	40
5.2	Límite de detección del método (LDM) Hierro total	41
5.3	límite cuantificación de Hierro total	42
5.4	Precisión	43
5.4.1	Repetibilidad del método de Hierro total	43
5.4.2	Reproducibilidad intermedia de Hierro total.	44
5.5	Exactitud Hierro total	46
5.5.1	porcentaje de error	46
5.5.2	Porcentaje de Recuperación de Hierro total:	46
5.6	Incertidumbre para Hierro total	46
5.8	Límite de detección del método (LDM) Manganeso	48
5.9	límite de cuantificación Manganeso	50
5.10	Precisión para Manganeso	51
5.10.1	Repetibilidad del método de Manganeso	51
5.10.2	Reproducibilidad intermedia de Manganeso	52
5.11	Exactitud de Manganeso	53
5.11.1	Porcentaje de error	53

5.11.2	Porcentaje de Recuperación.....	54
5.12	Incertidumbre para Manganeso	54
6	CONCLUSIONES.....	55
7	RECOMENDACIONES	57
8	BIBLIOGRAFÍA	58

Índice de Figuras

	Pág.
Figura 1 Fotón electrón -----	16
Figura 2 Componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica---	16
Figura 3 Etapas del proceso de atomización-----	18
Figura 4 característica de la llama-----	19
Figura 5 procedimiento de análisis para hierro-----	34
Figura 6 procedimiento de análisis para manganeso -----	35
Figura 7 linealidad de hierro total -----	40
Figura 8 linealidad de Manganeso-----	47

Índice de tablas

Pág.

Tabla 1 principales sustancias contaminantes en el sector industrial-----	7
Tabla 2 Tipos de atomizadores usados para espectroscopia-----	17
Tabla 3 Escalas de temperatura en diferentes mezclas de gases-----	20
Tabla 4 funciones de distribución para cálculo de incertidumbre-----	30
Tabla 5 dato para el intervalo lineal de Hierro total-----	40
Tabla 6 datos de límite de detección del hierro total -----	41
Tabla 7 resultado de test student para hierro total -----	42
Tabla 8 datos límite de cuantificación hierro total-----	42
Tabla 9 test de rechazo aplicado a limite cuantificación hierro total -----	43
Tabla 10 repetibilidad hierro total -----	43
Tabla 11 test de ANOVA para repetibilidad hierro total-----	44
Tabla 12 reproducibilidad intermedia para hierro total-----	44
Tabla 13 resultado test de ANOVA reproducibilidad intermedia hierro total-----	45
Tabla 14 porcentaje de error para hierro total-----	45
Tabla 15 porcentaje de recuperación para hierro total-----	46
Tabla 16 incertidumbre expandida para hierro total-----	46
Tabla 17 datos para el intervalo lineal de manganeso-----	47
Tabla 18 datos límite de detección para manganeso-----	48
Tabla 19 resultado de test student para el límite de detección manganeso -----	48
Tabla 20 datos límite de cuantificación manganeso-----	49
Tabla 21 test de rechazo aplicado a límite de cuantificación manganeso-----	49
Tabla 22 repetibilidad para manganeso-----	50
Tabla 23 test de ANOVA para repetibilidad de manganeso-----	51
Tabla 24 reproducibilidad intermedia para manganeso -----	51

Tabla 25 resultado test de ANOVA para reproducibilidad manganeso-----	52
Tabla 26 porcentaje de error para manganeso-----	52
Tabla 27 porcentaje de recuperación para manganeso-----	53
Tabla 28 incertidumbre expandida para manganeso-----	53

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A	60
Anexo B	61
Anexo C	62
Anexo D	64
Anexo E	67
Anexo F	69
Anexo G	73
Anexo H-----	75
Anexo I-----	77

ABREVIATURAS

AOAC	Asociación oficial de Química Analítica
CV	Coeficiente de variación
LD	Límite de detección
LC	Límite de cuantificación
%R	Porcentaje de recuperación
%E	Porcentaje de error
\bar{x}	Promedio
S	Desviación estándar
S^2	Varianza
ppm	Partes por millón (mg/L)
s	Segundo
g	Gramo
U_{exp}	Incertidumbre expandida
u_c	Incertidumbre combinada
μ_{est}	Incertidumbre estándar
LMP	Límite máximo permisible
OMS	Organización Mundial de la Salud
IDEAM	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
r	Coeficiente de correlación
pH	Potencial de Hidrogeno
R^2	Coeficiente de determinación
S	Desviación estándar
X	Media

A.c	Antes de Cristo
EE. UU	Estados Unidos
mg/L	Miligramo/Litro
µg/L	Microgramo/Litro
nm	Nanómetros
°C	Grados centígrado
Ec	Ecuación
h	constante de Planck
ν	Frecuencia
λ	Longitud de Onda
C_p	capacidad calorífica del vapor del disolvente
\ln	Logaritmo Natural
T	temperatura de la llama
T_b	punto de ebullición del disolvente
L	calor de vaporización del disolvente.
üBk	Blanco de reactivos y procedimiento
üEb	Estándar de concentración baja
üEm	Estándar de concentración media
üEa	Estándar de concentración alta
üM1	Muestra natural para efectos de la matriz real
üM1. A.b	M1 adicionada con nivel bajo
üM1 A.a	M1 adicionada con nivel alto
%R	Porcentaje de Recuperación
Cx	Concentración promedio de las determinaciones
Cbk	Concentración blanco

CA	Concentración real adicionada
m	Pendiente
\hat{Y}	Señal promedio del blanco
Sm	Desviación estándar de la concentración más baja del estándar
%E	Porcentaje de Error
VM	Valor medido
VA	Valor Aceptado
K	Factor de cobertura
sr	Desviación estándar de la repetibilidad
si	Factor de agrupamiento
si	Desviación estándar de precisión intermedia

Resumen

Se validó el método para la determinación de Hierro y Manganeso por espectrometría de absorción atómica de llama en agua potable, natural y residual para el laboratorio de aguas de la Universidad de Córdoba de la ciudad de Montería. Se estableció la necesidad analítica del laboratorio frente a la demanda de empresas que requieren la determinación de estos parámetros, esto con el fin de cumplir con ordenanzas ambientales nacionales y locales. Se seleccionó el método normalizado para el análisis de metales en Aguas 3111 B, luego se estableció los objetivos de validación y se planteó el diseño experimental para cada analito (puesta a punto del método, toma de datos de validación, Anova, cálculo de la incertidumbre y declaración del método). Esto se logró bajo el cumplimiento de procedimientos internos acorde a la Norma INEN ISO IEC 17025:2017, así como metodología relacionada al tema. Se analizaron los siguientes requerimientos: Linealidad, sensibilidad, Límite de detección, Límite de cuantificación, Precisión (Repetibilidad y/o reproducibilidad intermedia), Exactitud, Incertidumbre y el intervalo de trabajo. Se demostró que el método es el adecuado para la aplicación que se pretende dar, mediante el análisis estadístico se cumplió con los criterios de rendimiento tales como: coeficiente de variación de Repetibilidad y reproducibilidad intermedia de $< 10 \%$; Exactitud (Recuperación) 80 al 1305% en todos los niveles; incertidumbre $U \leq 33\%$ del rango más bajo con intervalo de confianza ($K=2$), por lo que la declaración de validación fue aceptada. Se concluye que los parámetros críticos de la valoración en metales pesados en función respuesta – linealidad del método, donde el porcentaje de desviación estándar es menor al 10%, porcentaje de recuperación entre el 80 y 130%. Declarando una incertidumbre del método menor al 33%.

Validación de métodos de ensayo para el análisis de metales pesados por espectrofotometría de absorción atómica, para las matrices de aguas y suelos. Se inicia con la revisión de procedimientos normalizados para el análisis de metales en aguas SM 3030F y en suelos EPA 3050B, luego se fija objetivos, se selecciona parámetros de validación y se plantea el diseño experimental, todos basados en la experiencia de la puesta a punto experimental para cada analito. Con el fin de cumplir los requerimientos, se hizo uso de la norma ISO/IEC: 17025, métodos estándar, Guías Eurachem y otras relacionadas. Para garantizar el proceso de validación, se analizaron los siguientes requisitos exigidos en la determinación de parámetros: rango de trabajo, linealidad del método, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, incertidumbre y precisión. Se determinó mediante el análisis estadístico que se cumplió con los diferentes criterios para cada analito metálico, tales como coeficiente de variación de repetibilidad y reproducibilidad $\leq 10 \%$; Veracidad ($85 < \%R < 115$) e incertidumbre $U \leq 30 \%$ ($K=2$) en todos los niveles de concentración para cada matriz, por lo que la validación quedó aceptada.

1. Introducción

La labor realizada por los laboratorios de análisis ambiental es de gran transcendencia ya que no solo buscan cumplir con los requerimientos de los clientes sino también poner al descubierto la problemática ambiental generada por la indebida explotación de los recursos naturales por parte del hombre ante las autoridades ambientales, instituciones, sector productivo y particular, los entes que requieren información de la calidad de agua para tomar decisiones en materia de programas y proyectos encaminados a la protección, conservación y recuperación del recurso hídrico y/o su aprovechamiento para un uso específico. Estas actividades llevan a los laboratorios a diseñar e implementar programas de mejoramiento continuo buscando una excelente calidad en cada uno de sus análisis con el fin de brindar resultados confiables, veraces y transparentes (Severiche & González, 2012).

El hierro (Fe) en el agua natural proviene de la disolución de las rocas y minerales donde se encuentra contenido. También puede incrementarse artificialmente, porque es muy utilizado en las industrias y existe la posibilidad de vertidos industriales ferrosos en el agua. En aguas de superficie el hierro se encuentra en niveles muy bajos, ya que en estas aguas el ión hierro es prácticamente insoluble. Por otro lado, el hierro divalente no se encuentra normalmente en este tipo de aguas debido a que se encuentra en condiciones anaeróbicas y la presencia de oxígeno provoca su rápida oxidación. Las aguas subterráneas tienen mayores concentraciones de hierro ya que la materia orgánica del suelo absorbe el oxígeno disuelto del agua, normalmente las aguas con gran carga orgánica suelen tener más Fe produciéndose así asociaciones y complejos entre ellos cuya eliminación y potabilización puede ser problemática.

Existe la evidencia de que el manganeso (Mn) se encuentra en las aguas superficiales tanto en suspensión en su forma tetravalente, como en la forma trivalente en un complejo soluble relativamente estable. Aunque raramente sobrepasa 1mg/l, el Mn produce manchas tenaces en la ropa lavada, y en accesorios de instalaciones sanitarias. Los bajos límites de Mn impuestos para un agua aceptable derivan de lo anterior más que de consideraciones toxicológicas. El comportamiento del Mn es similar al del Fe, pues se trata de dos metales que frecuentemente se hallan asociados.

Uno de los métodos más utilizados para la determinación de hierro total y manganeso es el método de absorción atómica por llama que actualmente sigue siendo una de las técnicas más confiable para la determinación de estos compuestos; por ende, se incluye en métodos oficiales aprobados por organizaciones internacionales como la AOAC, asimismo el resultado obtenido por dicho método se ha utilizado para calibrar métodos automáticos. (Najera & Montserrat, 2018)

El Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba busca ratificar y documentar los métodos analíticos para la determinación de distintos parámetros en la matriz agua; Por lo tanto, esta tesis se fundamentó y se

llevó a cabo teniendo en cuenta los debidos procedimientos con fin de validar el método para la determinación hierro total y manganeso por espectroscopia de absorción atómica, en las diferentes corrientes hídricas del departamento de Córdoba. Cumpliendo así con uno de los requisitos establecidos en la norma NTC/ISO/IEC:

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Validar un método para determinar Hierro (Fe) total y Manganese (Mn) en agua potable, natural y residual mediante espectroscopia de absorción atómica.

2.2 Objetivos específicos:

- Elaborar una marcha analítica adaptado a los procedimientos del laboratorio de aguas de la Universidad de Córdoba para obtener la validación bajo la norma NTC: ISO/IEC 17025: 2005.
- Establecer los atributos del método: límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC), linealidad, rango lineal, precisión (reproducibilidad intermedia y repetibilidad) exactitud (% de error y de recuperación) e incertidumbre para Hierro y Manganese.
- Aplicar los métodos validados en las muestras de agua potable, natural y residual para la determinación de Hierro (Fe) total y Manganese (Mn).

3. MARCO TEÓRICO

3.1 AGUA

3.1.2 Generalidades

El agua es uno de los principales componentes del planeta tierra; alrededor del 98%, corresponde a agua salada que se encuentra en mares y océanos, el agua dulce que poseemos en un 69% corresponde a agua atrapada en glaciares y nieves, un 30% está constituida por aguas subterráneas y una cantidad no superior al 0,7% se encuentra en forma de ríos y lagos.

El agua es una molécula simple y extraña, puede ser considerada como el líquido de la vida. Es la sustancia más abundante en la biosfera, dónde la encontramos en sus tres estados y es además el componente mayoritario de los seres vivos, pues entre el 65 y el 95% del peso de la mayor parte de las formas vivas es agua.

El agua fue además el soporte donde surgió la vida. Posee un extraño comportamiento, que la convierte en una sustancia diferente a la mayoría de los líquidos, manifiesta extraordinarias propiedades físicas y químicas que van a ser responsables de su importancia biológica. Durante la evolución de la vida, los organismos se han adaptado al ambiente acuoso y han desarrollado sistemas que les permiten aprovechar las propiedades del agua. (Sánchez D, Universidad distrital Francisco José Caldas, 2015)

3.1.3 Características de las fuentes comunes de agua

3.1.3.1 Pozos profundos:

Normalmente son la mejor fuente de agua. Los problemas comunes que presentan son elevados niveles de hierro, manganeso y dureza.

3.1.3.2 Pozos poco profundos:

Cercanos a cursos de aguas superficiales; los acuíferos de arena actúan como un filtro efectivo en la remoción de materia orgánica y de microorganismos.

3.1.3.3 Ríos:

La calidad del agua depende del carácter de cuenca que drena, su grado de contaminación, la estación climática del año, y las condiciones climáticas diarias. Normalmente requiere el tratamiento más extenso y la mayor flexibilidad operacional que ninguna otra fuente.

3.1.3.4 Lagos y embalses:

La calidad del agua depende del tamaño, profundidad, clima, hoyo, grado de eutrofización. Es una fuente de agua mejor que el río debido a que se facilita la auto purificación, en términos de reducción de turbidez, coliformes y color, además de la eliminación de grandes variaciones diarias en calidad. (Sánchez D, Universidad distrital Francisco José Caldas,2015)

3.1.4 Contaminación del agua

La contaminación de las aguas puede proceder de fuentes naturales o de actividades humanas. En la actualidad la más importante, sin duda, es la provocada por el hombre. El desarrollo y la industrialización suponen un mayor uso de agua, una gran generación de residuos muchos de los cuales van a parar al agua y el uso de medios de transporte fluviales y marítimos que, en muchas ocasiones, son causa de contaminación de las aguas. Sánchez D, Universidad distrital Francisco José Caldas,2015)

3.1.4.1 Contaminación natural

Algunas fuentes de contaminación del agua son naturales. Por ejemplo, el mercurio que se encuentra naturalmente en la corteza de la tierra y en los océanos contamina la atmosfera mucho más que el procedente de la actividad humana. Algo similar pasa con los hidrocarburos y con muchos otros productos. Normalmente las fuentes de contaminación natural son muy dispersas y no provocan concentraciones altas de polución, excepto en algunos lugares muy concretos como lo son las industrias. Sánchez D, Universidad distrital Francisco José Caldas,2015)

3.1.4.2 Contaminación de origen humano

Hay cuatro focos principales de contaminación antropogénica.

3.1.4.2.1 Industria

Según el tipo de industria se producen distintos tipos de residuo.

Normalmente en los países desarrollados muchas industrias poseen eficaces sistemas de depuración de las aguas, sobre todo las que producen contaminantes más peligrosos, como metales tóxicos. En algunos países en vías de desarrollo la contaminación del agua por residuos industriales es muy importante.

Tabla 1. Principales sustancias contaminantes en el sector industrial

sector industrial	sustancias contaminantes principales
construcción	sólidos en suspensión, metales , pH
minería	sólidos en suspensión, metales pesados ,materia orgánica, pH cianuros
energía	calor, hidrocarburos y productos químicos
textil y piel	cromo, taninos, tensoactivos, sulfuros, colorantes, grasas, disolventes orgánicos, ácido acético y fórmico, sólidos en suspensión.
automoción	aceites lubricantes, pinturas y agua residuales
navales	petróleo, productos químicos, disolventes y pigmentos
siderurgia	cascarillas, aceites , metales disueltos, emulsiones , sosas y ácidos
química inorgánica	Hg, P, fluoruros, cianuros, amoníaco, nítricos, ácido sulfhídrico, F, Mn, Mo, Pb, Ag, Se, Zn, etc. y los compuestos de todos ellos.
química orgánica	organohalogenados, organosilícicos, compuestos cancerígenos, y otros que afectan al balance de oxígeno.
fertilizantes	nitratos y formatos.
pasta y papel	sólidos en suspensión y otros que afectan al balance de oxígeno.
plaguicidas	organohalogenados, organofosforados, compuestos cancerígenos, biocidas,etc.
fibras químicas	aceites minerales y otros que afectan al balance de oxígeno.
pinturas , barnices y tintas	compuestos organoestamícos de Zn, Cr, Se, Mo, Ti, Sn, Ba, Co, etc.

Fuente: <http://www.mailxmail.com/> curso-contaminacion-agua-riesgo-ecologico-economico-social/contaminacion-agua-naturales-artificiales-contaminantes-industriales

3.1.4.2.2 Vertidos Humanos

La actividad doméstica produce principalmente residuos orgánicos, pero el alcantarillado arrastra además todo tipo de sustancias: emisiones de los automóviles (hidrocarburos, plomo, otros metales, etc.), sales, ácidos, etc.

3.1.4.2.3 Navegación

La contaminación por petróleo se produce por su liberación accidental o intencionada en el ambiente, provocando efectos adversos sobre el hombre o sobre el medio, directa o indirectamente.

La contaminación involucra todas las operaciones relacionadas con la explotación y transporte de hidrocarburos, que conducen inevitablemente al deterioro gradual del ambiente. (Sánchez D, Universidad distrital Francisco José Caldas,2015)

3.1.4.2.4 Agricultura y ganadería

Los trabajos agrícolas producen vertidos de pesticidas, fertilizantes y restos orgánicos de animales y plantas que contaminan de una forma difusa pero muy notable las aguas

La mayoría de los vertidos directos que hay, son responsabilidad de la ganadería. Se les llama directos a los vertidos que no se hacen a través de redes urbanas de saneamiento, y por lo tanto son más difíciles de controlar y depurar. (Sánchez D, Universidad distrital Francisco José Caldas,2015)

3.2 HIERRO

3.2.3 Generalidades

El hierro es un metal que fue descubierto en el año 1500 a.C., es uno de los metales más abundantes de la corteza terrestre, se lo encuentra en concentraciones que oscilan entre 0.5 a 50mg/l en las aguas corrientes naturales.

Se encuentra en la naturaleza formando parte de numerosos minerales, entre ellos muchos óxidos, y raramente se encuentra libre. Para obtener hierro en estado elemental, los óxidos se reducen con carbono y luego es sometido a un proceso de refinado para eliminar las impurezas presentes. (Lenntech et al., 2014).

Las aguas subterráneas tienen mayores concentraciones de Fe alcanzado valores de hasta 10mg/l ya que la materia orgánica del suelo absorbe el oxígeno disuelto del agua, normalmente las aguas con gran carga orgánica suelen tener más Fe produciéndose así asociaciones y complejos entre ellos, cuya eliminación y potabilización puede ser problemática. Por otro lado, las aguas minerales y termominerales pueden contener más de 10mg/l de Fe.

En las aguas superficiales se puede encontrar hasta 0.5mg/l de hierro, que puede ser producto de la lixiviación de terrenos atravesados o bien de contaminaciones industriales; es posible también encontrar

hierro en el agua potable, debido a la utilización de coagulantes de hierro, a la corrosión de tuberías de acero y hierro fundido de la red de distribución.

El hierro total puede encontrarse como:

- Hierro en suspensión → En estado férrico principalmente.
- Hierro disuelto → Hierro en estado férrico solubilizado.

→ Hierro en estado ferroso.

El hierro metálico y sus aleaciones son de interés porque el agua los corroe en presencia de oxígeno. El resultado de los productos de la corrosión es hierro en estado iónico el cual puede ser considerado como contaminante del agua. En adición a los productos de corrosión, las aguas naturales pueden ser contaminadas por los vertimientos industriales como las operaciones de niquelado y del lavado de las sales solubles del suelo y las rocas como son los drenajes de las aguas ácidas de mina

Una fuente principal de contaminación por sales de hierro es el proceso de decapado del acero empleado por la industria del acero para remover los óxidos formados durante el proceso de fundición. (Lenntech et al., 2014).

3.2.4 Química del hierro.

Símbolo: Fe.

Clasificación: Metal de transición - Grupo 8.

Número Atómico: 26.

Masa Atómica: 55,845.

Número de protones/electrones: 26.

Electrones en los niveles de energía: 2, 8, 14, 2.

Números de oxidación: +2, +3.

Dependiendo del valor de pH y de la concentración de oxígeno, el hierro puede estar presente bajo la forma férrica y ferrosa. A pH neutro y en presencia de oxígeno, el hierro ferroso soluble (Fe^{2+}) es oxidado a hierro férrico (Fe^{3+}), el mismo que rápidamente es hidrolizado bajo la forma de un precipitado insoluble como hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A valores de pH por debajo de 6.0, la tasa de oxidación del hierro ferroso hacia hierro férrico es extremadamente lenta.

Por otra parte, condiciones anaeróbicas son necesarias para que exista una apreciable concentración de hierro soluble. De otra parte, a valores de pH por encima de 12 el hidróxido férrico se solubilizará como consecuencia de la formación del anión $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$

El hierro ferroso y el férrico pueden también solubilizarse en presencia de cianuro dando lugar a los complejos ferro o ferricianatos. Estos compuestos presentan considerables dificultades para ser removidas.

El hierro se puede encontrar bajo diferentes formas en el agua. En las condiciones habituales de pH (4,5 y 9), el hierro soluble está presente generalmente en estado ferroso. Si el medio es reductor como en la mayoría de las aguas subterráneas, el hierro ferroso puede llegar a alcanzar cantidades elevadas. Por otro lado, el hierro férrico, no es soluble de un modo significativo, aunque para valores de pH inferiores 4 puede llegar a serlo.

En aguas de superficie se encuentra en niveles muy bajos, ya que en estas aguas el ión hierro (III) es prácticamente insoluble. Por otro lado, el hierro divalente no se encuentra normalmente en este tipo de aguas ya que se encuentra en condiciones anaeróbicas, ya que la presencia de oxígeno provoca su rápida oxidación.

Las aguas subterráneas tienen mayores concentraciones de hierro ya que la materia orgánica del suelo absorbe el oxígeno disuelto del agua, normalmente las aguas con gran carga orgánica suelen tener más hierro produciéndose así asociaciones y complejos entre ellos cuya eliminación y potabilización puede ser problemática. (Romero Rojas, 2016)

El hierro se oxida bajo la acción del aire o por la adición de cloro, pasando al estado férrico pudiendo así hidrolizarse para dar un hidróxido de hierro insoluble. El hierro puede estar en estado coloidal más o menos combinado con la materia orgánica.

Cuando descende el oxígeno del agua hay un incremento del hierro divalente, esta dinámica es típica de lagos y embalses que experimentan períodos de estratificación térmica, poco oxígeno y alto potencial reductor.

El hierro juega un papel importante en el ciclo natural del fósforo.

En las muestras filtradas de aguas superficiales oxigenadas el hierro no llega a 1mg/L, algunas aguas subterráneas pueden contener una cantidad bastante mayor. En muestras de aguas el Fe puede estar en forma de solución auténtica, en estado coloidal, en complejos inorgánicos u orgánicos, o en partículas suspendidas. (Romero Rojas, 2014)

3.2.5 Técnicas de análisis del hierro.

El hierro se puede determinar por varios métodos, entre los cuales existen los siguientes:

- Método colorimétrico (fenantrolina).
- Método espectrométrico de absorción atómica.
- Método de plasma de acoplamiento inductivo.

3.2.6 Problemas causados por la presencia del hierro en el agua

Desde el punto de vista fisiológico el hierro es un oligoelemento que juega un papel fundamental en la vida, elemento indispensable para nuestra nutrición pues un número importante de proteínas lo contienen, por ejemplo, la hemoglobina, los citocromos y numerosas enzimas de óxido-reducción.

En las aguas subterráneas anaerobias puede haber concentraciones de hierro ferroso de hasta varios miligramos por litro sin que se manifieste alteración alguna del color ni turbidez al bombearla directamente desde un pozo. Sin embargo, al entrar en contacto con la atmósfera, el hierro ferroso se oxida a férrico, tiñendo el agua de un color marrón rojizo no deseable.

El hierro también potencia la proliferación de bacterias ferruginosas, que obtienen su energía de la oxidación del hierro ferroso a férrico y que, en su actividad, depositan una capa viscosa en las tuberías.

En el agua potable el hierro, se presenta por corrosión de las tuberías de distribución de aguas, en estos fenómenos intervienen las bacterias férricas la cuales propician la aparición de ciertas características en el agua como:

- Sabor metálico.
- Color marrón rojizo.
- Turbidez.
- Manchas en la ropa lavada y en artefactos sanitarios.

La ingestión de grandes cantidades de hierro provoca hemocromatosis, enfermedad caracterizada por lesiones reversibles de diversa gravedad en varios tejidos, mientras que la deficiencia de hierro puede provocar enfermedades como la anemia, lo que convierte al hierro en un elemento indispensable para la salud en cantidades apropiadas. (Modesto Baallo, 2017)

3.3 MANGANESO

3.3.3 Generalidades

El manganeso se encuentra normalmente en el aire, el suelo, el agua y los alimentos. Se pueden encontrar cantidades más altas de manganeso en el aire, el suelo y el agua como consecuencia de la liberación de manganeso durante la manufactura, uso o disposición de productos a base de manganeso.

Tal como sucede con otros elementos, el manganeso no puede ser degradado en el ambiente. Solamente puede cambiar de forma o adherirse o desligarse de partículas. La forma química del manganeso y el tipo de suelo determinan la velocidad con que se mueve a través del suelo y la cantidad que permanece en el suelo. En el agua, la mayor parte del manganeso tiende a adherirse a partículas de la misma o a depositarse como sedimento.

El agente que contiene manganeso que se agrega a la gasolina puede degradarse rápidamente en el ambiente cuando se expone a la luz natural, liberando así manganeso.

El manganeso se encuentra frecuentemente en el agua como ión manganeso (Mn^{++}). Las sales del manganeso son generalmente más solubles en soluciones ácidas que en soluciones alcalinas. El ión manganeso es usualmente introducido en el agua a través de la solubilidad del bicarbonato manganeso.

En algunas aguas superficiales y pozos poco profundos, se puede encontrar compuestos orgánicos y coloides de manganeso. También pueden existir bacterias de manganeso, similares a las ferrobacterias. Es frecuente encontrar manganeso en las aguas de pozos abiertos en aquellos terrenos que contiene rocas areniscas, así mismo es posible encontrar manganeso en los pozos poco profundos de tierras aluviales.

Algunas aguas subterráneas pueden contener concentraciones de manganeso que alcanzan hasta 1mg/l, mientras que aguas superficiales cuando lo contienen las concentraciones de manganeso son menores a 0.1mg/l. Es importante recalcar que a medida que aumenta la profundidad de los pozos el agua adquiere mayor capacidad para disolver aquellas sustancias con las que se pone en contacto.

Concentraciones de manganeso del orden de 1.8 a 2.0mg/l han sido reportadas en aguas de mina. Desde que la química del manganeso es similar a la del hierro es de esperar que las operaciones industriales que son fuente de hierro sean también fuente de manganeso.

La exposición al manganeso en el agua ocurre debido a que el manganeso forma parte natural del ambiente, siempre estamos expuestos a niveles bajos en el agua, el aire, el suelo y los alimentos. Es común que el agua subterránea, el agua potable y el suelo contengan niveles bajos de manganeso. Beber agua que contiene manganeso o nadar o bañarse en agua que contiene manganeso puede exponernos a niveles bajos de esta sustancia. (Lenntech et al., 2014).

3.3.4 *Química del manganeso.*

Símbolo: Mn.

Clasificación: Metal de transición - Grupo 7.

Número Atómico: 25.

Masa Atómica: 54,93.

Número de protones/electrones: 25

Electrones en los niveles de energía: 2, 8, 13, 2.

Números de oxidación: 2+, 3+, 4+, 6+ y 7+.

Los cloruros, nitratos y sulfatos son altamente solubles en agua, pero sus óxidos, carbonatos e hidróxidos son parcialmente solubles. Por esta razón, los iones mangánicos y manganosos están algunas veces presentes en aguas superficiales en concentraciones de hasta 1.0mg/l. En aguas subterráneas sujetas a condiciones reductoras, el manganeso puede ser lavado del suelo y presentarse en concentraciones muy elevadas. Al manganeso se le encuentra asociado al hierro en aguas subterráneas

En manganeso puede encontrarse en el agua con valencias diferentes: II, III y IV, en estado soluble, en suspensión o en forma de complejo; su concentración depende de factores como el oxígeno disuelto y el pH del agua. En aguas naturales de bajo pH, y en ausencia de oxígeno, el manganeso se presenta en forma reducida y soluble que no genera color.

El ión manganeso se comporta en la mayoría de los casos muy parecido al ión hierro, además de poder ser bivalente y trivalente positivo puede también presentarse con valencia +4 formando el MnO_2 que es insoluble. Rara vez el agua contiene más de 1 ppm y requiere un pH ácido. La forma manganeso (Mn^{++}), que es más general por aireación se oxida y se precipita con un color oscuro de MnO_2 . Se determina por oxidación a permanganato y colorimetría de la solución oxidada y espectrometría de absorción atómica.

Los estados de oxidación del manganeso más comunes son 2+, 3+ cuando se encuentra como metal y 4+, 6+ y 7+ cuando se encuentra como no metal, aunque se han encontrado compuestos con todos los números de oxidación desde 1+ a 7+; los compuestos en los que el manganeso presenta estado de oxidación 7+ son agentes oxidantes muy enérgicos. Dentro de los sistemas biológicos, el catión Mn^{2+} compete frecuentemente con el Mg^{2+} . Se emplea sobre todo aleado con hierro en aceros y en otras aleaciones.

Los embalses de aguas superficiales almacenadas en rocas areniscas pueden acumular manganeso junto con el hierro, ya que la descomposición de la materia orgánica que se encuentra en el fondo de estos pozos elimina el oxígeno disuelto del agua generando así *anhídrido carbónico*; de esta manera el manganeso, el hierro de las rocas y de la tierra, en contacto constante con el agua se incorporan a su solución, transformándose en compuestos solubles. (Romero Rojas, 2014)

El manganeso se puede determinar por varios métodos diferentes, entre los cuales existen los siguientes:

- Método espectrométrico de absorción atómica.
- Método de plasma de acoplamiento inductivo.
- Método colorimétrico: peryodato potásico o persulfato amónico.

3.3.5 Problemas causados por la presencia del manganeso en el agua

Al igual que para el hierro, los límites de manganeso han sido establecidos por consideraciones estéticas y económicas más que por peligro fisiológico. El manganeso es un elemento nutritivo esencial y es importante ingerir diariamente una pequeña cantidad para mantenerse en buena salud. El manganeso está presente en muchos alimentos, como por ejemplo cereales, y se encuentra en altas concentraciones en sustancias como por ejemplo el té. La cantidad de manganeso en la dieta occidental típica (aproximadamente 1-10mg de manganeso al día) parece ser suficiente para satisfacer los requisitos diarios. Las dietas con muy poco manganeso pueden hacer más lenta la coagulación de la sangre, y pueden producir problemas de la piel, cambios de color del cabello, reducción de los niveles de colesterol y otras alteraciones del metabolismo. En los animales, la ingestión de muy poco manganeso puede interferir con el crecimiento normal, con la formación de los huesos y la reproducción.

El manganeso se comporta de manera muy parecida al hierro en sus reacciones en las aguas naturales, por lo que a veces se hace difícil su distinción.

El manganeso es un oligoelemento, es decir, un elemento químico esencial para todas las formas de vida.

La presencia de manganeso es indeseable en agua porque le confiere mal sabor, desde el punto de vista doméstico el manganeso aun en cantidades pequeñas presenta los siguientes inconvenientes:

- Manchas o decoloración en la ropa.
- Manchas en el esmalte de los dientes.
- Se crean depósitos en los alimentos durante la cocción.

Por otro lado en las plantas de tratamiento de agua, favorece el crecimiento de bacterias específicas que perturban el buen funcionamiento de los filtros de arena, pudiendo llegar a formar depósitos en las canalizaciones y en los sistemas de distribución, debido a que en la ausencia de oxígeno estas bacterias provocan la reducción de sulfatos en sulfuros los mismos que al combinarse con el manganeso y el hierro forman compuestos olorosos en los extremos muertos de las tuberías lo que contribuye a problemas de sabor y al aumento de la demanda de cloro u otros oxidantes aplicados en la desinfección. Por esta razón es indispensable eliminar el hierro y manganeso del agua antes de su entrada a la red de distribución, ya que de esta manera se priva a los organismos del alimento necesario para su proliferación.

En contacto con el oxígeno puede precipitar, formando turbidez desagradable de óxidos insolubles, que generan depósitos coloreados en los sistemas de distribución; además su presencia, puede causar sabor desagradable. (Guillermina Pauta, 2016)

3.4 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectrometría de absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente los metales del sistema periódico, dado que utiliza la absorción de la luz para medir la longitud de onda específica de cada átomo.

La sensibilidad de la técnica permite identificar pequeñas concentraciones de cada metal, desde mg/L a µg/L.

Todas las especies cuentan con un estado de baja energía al cual se le denomina estado fundamental y un estado excitado con alta energía.

Al átomo no excitado le es necesario absorber energías externas para pasar a un nivel más alto.

La energía requerida para esta transición puede ser suministrada por un fotón de luz con una energía dada por:

$$E = h \nu$$

Dónde:

h = constante de Planck

ν = es la frecuencia

Esto corresponde a una longitud de onda (λ) de:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (\text{Ecu. 1})$$

Dónde:

C es la velocidad de la luz en el vacío

3.4.3 Absorción

En teoría atómica cuántica se postula la existencia, en el interior del átomo, de un núcleo formado por protones de carga positiva y neutrones o partículas eléctricamente neutras, en torno al cual se mueven los electrones o cargas elementales negativas en diversos orbitales o niveles de energía.

Así, el método de absorción atómica se basa en la diferente capacidad de absorción de radiación de los átomos de los distintos elementos en estado fundamental, en presencia de átomos excitados del mismo tipo. Se llama estado fundamental de un átomo a una disposición de los electrones en sus órbitas de mínima energía, que son las más próximas al núcleo atómico; un átomo excitado, por el contrario, posee electrones que ocupan las órbitas más alejadas y dejan vacías algunas de las interiores. Cuando un átomo recibe una radiación electromagnética (luz visible, infrarroja, rayos X, etc.) de la frecuencia o longitud de onda adecuada, absorbe un fotón, que es un cuanto o cantidad mínima e indivisible de energía electromagnética, y

pasa a un estado excitado al transferir uno de sus electrones interiores a una órbita más alejada. (Universidad Tecnológica de Pereira, 2013)

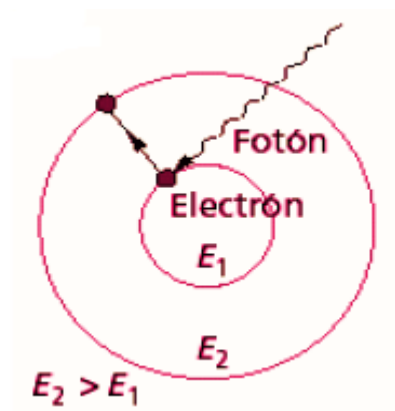


FIGURA 1. <http://www.hiru.com/fisica/el-modelo-atomico-de-bohr-sommerfeld>

3.4.4 Ley de beer – lambert

La absorción que ocurre en un sistema de la absorción atómica sigue la ley de Beer- Lambert, así:

$$A = a b c$$

a = constante de proporcionalidad llamada absorptividad.

b = espesor de la celda

c = Concentración g/L

Cuando se expresa la concentración en moles por litro la absorptividad se denomina *absortividad molar* y se representa con el símbolo ϵ . En consecuencia, cuando b se expresa en centímetros y c en moles por litro. (Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2010))

$$A = \epsilon b \quad (\text{Ecu. 2})$$

3.4.5 Instrumentación

COMPONENTES DE UN ESPECTROMETRO DE ABSORCION ATOMICA

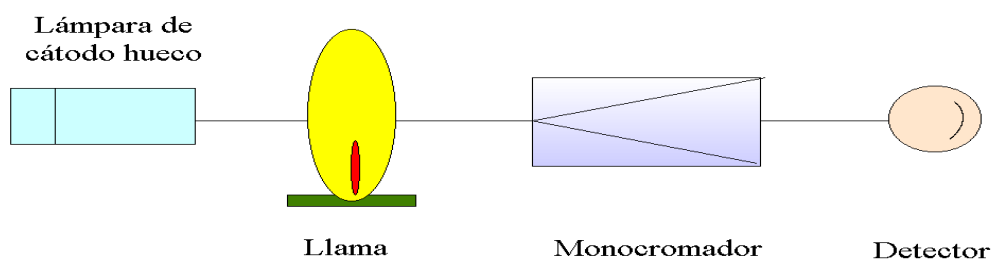


FIGURA 2 Componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica. <http://www.absorcion-atmica.blogspot.com/2009/07/componentes-de-un-espectrometrode.html>)

3.4.5.1 Atomizador:

Tabla 2. Tipos de atomizadores usados para espectroscopia

tipos de atomizadores	temperatura de atomización típica, (°C)
llama	1700-3150
evaporación electrotermica	1200-3000
plasma de argón acoplado en forma inductiva	4000-6000
plasma de argón de corriente directa	4000-6000
plasma de argón inducido por microondas	2000-3000
plasma de descarga luminiscente	no térmico
arco eléctrico	4000-5000
chispa eléctrica	40000(¿?)

Fuente: Principios de Análisis Instrumental. Douglas A. Skoog.

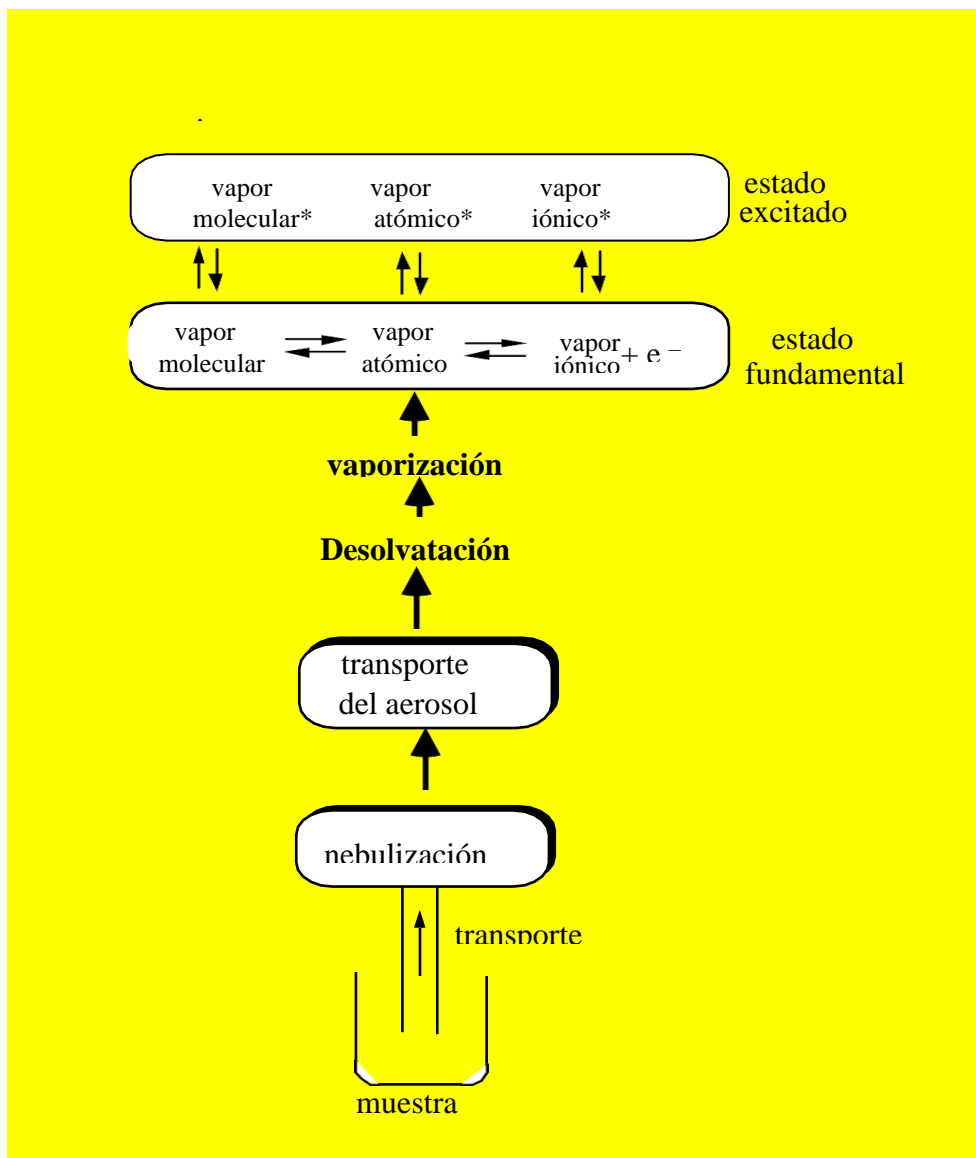


FIGURA 3. Etapas del proceso de atomización. Introducción al análisis instrumental. Claudio Gonzales Perez,2002.

3.4.5.2 Procesador de señal y lectura:

Luego de ser procesada la señal, el equipo reporta una absorbancia con la cual se puede hacer un análisis cuantitativo o cualitativo si se tiene una curva de calibración.

3.4.5.3 Características de las llamas:

Una llama es el resultado de una reacción exotérmica entre un gas combustible y un agente oxidante gaseoso. En la figura 4 se representa una llama típica, donde pueden distinguirse tres partes: una zona interna, una región intermedia y un cono externo.

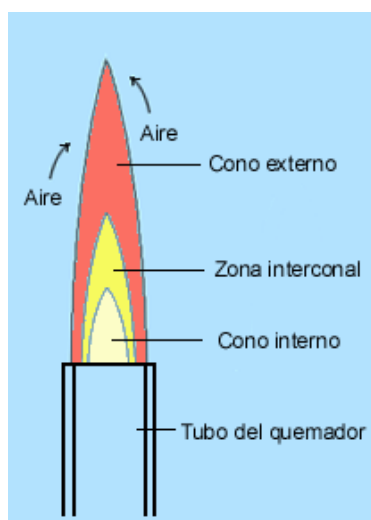


FIGURA 4. https://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/abs_at.htm

En la zona interna la combustión es incompleta; suele presentar color azul, como consecuencia de la emisión producida por C_2 , CH y otros radicales, y casi nunca se utiliza en trabajos analíticos.

La zona intermedia, o región interconal, es la parte más caliente de la llama; en ella tiene lugar la combustión completa y prácticamente se alcanza un equilibrio termodinámico. Es la parte de la llama más utilizada en espectroscopia analítica.

El cono externo es una zona en la que productos parcialmente oxidados en las regiones más internas pueden completar su combustión. Esta zona se enfría por el aire circundante y no se utiliza demasiado.

El parámetro que se utiliza normalmente para caracterizar una llama es la temperatura de la región intermedia, si bien es difícil de medir exactamente, por depender de las velocidades relativas de combustible y oxidante). (Gonzales Pérez, 2014)

Tabla 3. Escalas de temperatura en diferentes mezclas de gases

Mezcla(combustible/comburente)	temperatura (°C)
Gas natural/aire	1700
propano/aire	1800
hidrogeno/aire	2000
hidrogeno/oxigeno	2650
acetileno/aire	2300
acetileno/oxigeno	3200
acetileno/óxido nitroso	2700
cianógeno/oxigeno	4800

Fuente: <https://slideplayer.es/slide/10523578/>

3.4.6 Interferencias

Se llaman interferencias a la influencia que ejerce uno o más elementos presentes en la muestra sobre el elemento que se pretende analizar. La clasificación de los distintos tipos de interferencias se muestra a continuación:

3.4.6.1 Interferencias físicas:

Efectos causados por las propiedades físicas de la muestra en disolución.

3.4.6.2 Interferencias espectrales:

Se producen cuando la absorción de una especie interferente se solapa o aparece muy próxima a la absorción del analito, lo cual hace que su resolución por el monocromador resulte imposible. Estas interferencias se dan también debido a la presencia de productos de combustión, que poseen bandas de absorción anchas, o en forma de partículas, que dispersan la radiación. Ambos dan lugar a errores positivos, ya que disminuyen el haz de luz. (Moreno et al., 2008)

3.4.6.3 Interferencias químicas:

Son más comunes que las espectrales, se presentan cuando la muestra reacciona con otra especie química, afectando la absorción. Frecuentemente sus efectos pueden minimizarse escogiendo las condiciones de trabajo adecuadas. Existen en la actualidad evidencias de que en la llama se desarrollan

procesos que están próximos al equilibrio termodinámico, los de mayor interés a la hora caracterizar las interferencias son los equilibrios de disociación, ionización y formación de compuestos poco volátiles. (Moreno et al., 2008)

3.4.6.4 Interferencia por efecto de matriz:

Estas interferencias se pueden presentar en algunas muestras que contienen especies orgánicas o cuando se utilizan disolventes orgánicos para disolver la muestra. En este caso la combustión incompleta de la matriz orgánica deja sustancias carbonosas que son capaces de dispersar la luz. (Moreno et al., 2008)

3.5 ¿QUÉ ES VALIDACIÓN?

La validación de un método analítico es un requisito importante en las prácticas de laboratorios de análisis químico, promoviéndole al mismo un buen sistema de gestión de calidad. Para tal fin, muchos laboratorios de la región, se rigen por la Norma ISO/IEC 17025:2006 “Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración” (Aguirre et al, 2001).

Millones de mediciones analíticas se realizan diariamente en miles de laboratorios alrededor del mundo, con innumerables razones para realizarlas, por ejemplo: una forma de evaluar bienes para propósitos de comercio y como apoyo a la salud. Virtualmente, cada aspecto de la sociedad está apoyado de algún modo por mediciones analíticas.

La validación de un método consiste en verificar mediante exámenes y provisión de evidencias objetivas que se cumplen unos requisitos previamente establecidos.

Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso en un problema analítico específico.

Por ejemplo:

- Un nuevo método desarrollado para un problema específico.
- Un método ya establecido revisado para incorporar mejoras o extenderlo a un nuevo problema.
- Cuando el control de calidad indica que un método ya establecido está cambiando con el tiempo.
- Un método establecido usado en un laboratorio diferente o con diferentes analistas o con diferente instrumentación.
- Para demostrar la equivalencia entre dos métodos, por ejemplo, entre un método nuevo y uno de referencia.

El alcance de la validación o la revalidación requerida dependerá de la naturaleza de los cambios hechos al aplicar un método a diferentes laboratorios, instrumentación, operadores y circunstancias en las cuales el método va a ser utilizado. Siempre es apropiado algún grado de validación, aun cuando se usan métodos aparentemente bien caracterizados ya sean de referencia o publicados. (Romero R. Alberto, 2015)

El método establecido debe ser sometido a ensayos y muestras particularmente diseñados, con el fin de identificar los puntos débiles y ajustarlos. A continuación, se establecen las características de tales muestras:

3.5.3 Patrones:

Preparados en el laboratorio y por lo menos un patrón externo certificado. La concentración de estos patrones deberá estar dentro del rango de aplicación del método. Estos son utilizados para realizar una representación gráfica de la señal, conocida como curva de calibración.

3.5.4 Blanco:

Sistema físico que no contiene el analito de interés, pero si todos los demás reactivos utilizados en el método de análisis, deberá ser sometida a las mismas condiciones y el mismo procedimiento que las muestras reales.

3.5.5 Muestra:

El término se refiere a cada sistema físico que sea sometido al procedimiento de análisis siguiendo el método que se está estandarizando, ya sea un blanco, estándar, muestra adicionada o muestra real.

3.5.6 Muestra adicionada:

Es una muestra natural o real a la cual se le ha adicionado una cantidad conocida del analito que se está estudiando.

El grupo básico de muestras a analizar en la validación son:

üBk (Blanco de reactivos y procedimiento)

üEb (Estándar de concentración baja)

üEm (Estándar de concentración media)

üEa (Estándar de concentración alta)

üM1 (Muestra natural para efectos de la matriz real)

üM1. A.b (M1 adicionada con nivel bajo)

üM1 A.a (M1 adicionada con nivel alto)

3.5.7 Curvas de calibración:

Para realizar el método de la curva de calibrado se introducen en el instrumento varios patrones que contienen concentraciones exactamente conocidas del analito a analizar y se registra la señal instrumental. Normalmente esta señal se corrige con la correspondiente señal obtenida con el blanco. Los datos obtenidos se representan para obtener una gráfica de la señal corregida del instrumento frente a la concentración de analito.

3.5.8 Aspectos de medición:

El laboratorio tiene que decidir cuáles de los parámetros de desempeño que el método necesita caracterizar con el fin de ser validado. Para respaldar el método, es necesario realizar un análisis estadístico de los datos; los aspectos de medición a evaluar, son:

3.5.9 T de rechazo:

Inicialmente se debe contar con una prueba estadística que confirme los valores dispersos en la validación. El test de Grubbs es utilizado para este propósito. Se debe contar con un nivel de confianza de 95% y n de mediciones adecuada.

Se calcula:

$$T_{max} = (\max - \text{media}) / s$$

$$T_{min} = (\min - \text{media}) / s$$

Donde S = Desviación estándar.

Es importante aclarar que este test permite eliminar un máximo de dos datos por población; si la aplicación del criterio es mayor a dos datos, el método deberá repetirse.

3.5.10 Exactitud:

3.5.10.1 Porcentaje de error (% error):

Grado de aproximación entre el valor obtenido experimentalmente y el valor aceptado; normalmente se expresa en términos de error. Se tendrá como referencia los patrones preparados en el laboratorio, y al menos un patrón externo certificado. La concentración de estos patrones deberá estar localizada dentro del rango de aplicación del método. La exactitud expresada como porcentaje de error, se calcula por: teórico

$$\% \text{ error} = \frac{(\text{valor teórico} - \text{valor experimental})}{\text{valor teórico}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

3.5.10.2 *Recuperación (%R)*

Es la capacidad que tiene un procedimiento analítico para identificar cuantitativamente una especie química que ha sido adicionada a una muestra.

Se expresa como porcentaje de recuperación (%R) y se calcula como:

$$\%R = (C_x - C_{bk}) / C_A * 100 \quad (\text{Ec. 4})$$

Dónde:

C_x= Concentración promedio de las determinaciones

C_{bk}=Concentración blanco

C_A= Concentración real adicionada

3.6 Tipos de errores

Se clasifican en dos tipos de errores:

3.6.3 *Error instrumental o sistemático:*

Los errores instrumentales pueden surgir a través de la calibración incorrecta o un error que se presente en el método. Por ejemplo, la presencia de interferencias en la Espectroscopia de Absorción Atómica dará un valor inconsistente a la hora de tomar la medida, este tipo de error no puede ser corregido por el promedio de los resultados.

Esta clase de errores son los responsables de las diferencias significativas entre los valores medidos y los valores correctos.

3.6.4 *Error relativo o aleatorio:*

Este error afecta la precisión de una medición es decir produce resultados diferentes cada vez que se repite una medición. Ocasiona que los datos se distribuyan más o menos con simetrías alrededor de un valor promedio, pueden reducirse mediante la adopción de un promedio de las lecturas (Se refleja por su grado de precisión).

3.6.5 Precisión:

La precisión se calculará en términos de reproducibilidad intermedia y repetibilidad por variaciones entre días y entre analistas, quedará determinada en términos de coeficiente de variación (%CV), o desviación estándar relativa que se calculará como:

$$\%CV = (\text{desviación estándar/promedio}) \times 100 \quad (\text{Ec. 5})$$

3.6.5.1 Repetibilidad:

Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas. Usualmente se expresa en términos de desviación estándar (s), desviación estándar relativa o coeficiente de variación (CV), que se calcula:

$$CV = s/\bar{X} \quad (\text{Ec. 6})$$

Dónde:

s = desviación estándar

\bar{X} = media aritmética

3.6.6 Reproducibilidad intermedia o precisión intermedia:

Es una estimación de la variación, en los resultados cuando las mediciones se realizan en un solo laboratorio, pero en condiciones que son más variables que las condiciones de repetibilidad ejemplo, días diferentes y analistas diferentes.

Para estimar la precisión intermedia de dicho estudio debería existir la máxima variación en las condiciones en las que realizan las series (diferentes días, analistas, etc.).

Asumiendo que un diseño se realiza en un único laboratorio, que las réplicas dentro de cada grupo se han obtenido en condiciones de repetibilidad y que las condiciones analíticas variaron entre grupos, la repetibilidad y la precisión intermedia se puede calcular según se indica a continuación.

3.6.6.1 La desviación estándar de la repetibilidad:

Sr: se obtiene calculando la raíz cuadrada del término del cuadrado medio dentro del grupo, que representa la varianza entre-grupo:

$$s_r = \sqrt{MS_t} \quad (\text{Ec. 7})$$

La contribución a la variación total del factor de agrupamiento:(s_i) también se obtiene a partir de la tabla ANOVA:

$$s_i = \sqrt{\frac{MS_e - MS_l}{n}} \quad (\text{Ec. 8})$$

La precisión intermedia:(s_i) puede, en consecuencia, calcularse combinando los componentes de la varianza intra-grupo y entre grupos, descritos anteriormente:

$$s_i = \sqrt{s_r^2 + s_l^2} \quad (\text{Ec. 9})$$

3.6.7 Linealidad:

Se refiere a la proporcionalidad entre la concentración y la señal producida por el instrumento, es decir a medida que aumenta la concentración aumenta la señal, se cumple la ley de Beer, se conoce como el coeficiente de correlación (r^2) arrojado por la curva de calibración cuyo valor aceptable es 1.

3.6.8 Sensibilidad:

Es una medida del factor de respuesta del instrumento como una función de la concentración. Normalmente se mide como la pendiente de la curva de calibración. Como valor se puede reportar el promedio para las curvas obtenidas en los ensayos de estandarización y en la medición de las muestras, indicando su desviación estándar.

$$Y = mX + b \quad (\text{Ec.10})$$

Dónde:

m = pendiente de la recta

3.6.9 Límite de detección instrumental (LDI):

Concentración de analito que produce una señal superior a cinco veces la relación señal/ruido del instrumento; se ha establecido en 1,645 veces el valor de la desviación estándar (s) de los análisis de agua grado reactivo.

$$LDI = 1,645 \times s \quad (\text{Ec. 11})$$

3.6.10. *Límite de detección del método (LDM):*

Concentración de analito que, cuando se procesa a través del método completo, produce una señal con una probabilidad del 99% de ser diferente del blanco.

Se calculará la desviación estándar; a partir de una tabla de distribución de t, se selecciona el valor de t para n-1 grados de libertad y un nivel de confianza del 99%.

$$LDM = t_{n-1} \times S_{bl} \quad (\text{Ec. 12})$$

t_{n-1} : Factor numérico de acuerdo al nivel de confianza deseado

S_{bl} : Desviación estándar de las mediciones del blanco fortificado

3.6.11. *Límite de cuantificación (LC):*

Se obtendrá a partir de la misma serie experimental de datos de blancos fortificados indicados para el Límite de detección del método, como:

$$LCM = 10 \times S_{bl} \quad (\text{Ec. 13})$$

t_{n-1} : Factor numérico de acuerdo al nivel de confianza deseado (10) a un nivel confianza del 99%

S_{bl} : Desviación estándar de las mediciones del blanco fortificado. (Protocolo, estandarización de métodos analíticos, COY G, 2009)

3.6.12. *Incertidumbre*

“Parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando (EURACHEM, 2012).

3.6.12.1. *Fuentes de incertidumbre*

En la práctica, la incertidumbre de un resultado puede surgir de algunas posibles fuentes, siendo algunos ejemplos la definición incompleta del mensurando, el muestreo, efectos de matriz e interferencias, condiciones ambientales, incertidumbres de equipos máscicos o volumétricos, valores de referencia, aproximaciones y asunciones incorporadas en el método de medida y procedimiento, y variaciones aleatorias. (EURACHEM, 2012).

3.6.12.2. *Componentes de la incertidumbre*

Al estimar la incertidumbre global, puede ser necesario tomar cada fuente de incertidumbre y tratarla de forma separada para obtener la contribución de esa fuente. Cada una de las contribuciones separadas a la incertidumbre es un componente de la incertidumbre. Cuando se expresa como desviación estándar, un componente de la incertidumbre se conoce como incertidumbre estándar. Si hay una correlación entre algunos de los componentes entonces esto tiene que tenerse en cuenta mediante la determinación de la

covarianza. Sin embargo, a menudo es posible evaluar el efecto combinado de diversos componentes. Esto puede reducir el esfuerzo global y, cuando los componentes cuyas contribuciones se evalúan conjuntamente están correlacionados, puede entonces que no sea necesario considerar la correlación. (Lesmes, 2001).

Para un resultado de medida y , la incertidumbre total, expresada como incertidumbre estándar combinada y anotada como $u_c(y)$, es una desviación estándar estimada igual a la raíz cuadrada positiva de la varianza total obtenida por combinación de todos los componentes de la incertidumbre, sin importar cómo sea evaluada, utilizando la ley de propagación de la incertidumbre.

Para la mayor parte de los propósitos en química analítica, se debería utilizar la incertidumbre expandida U . La incertidumbre expandida proporciona un intervalo en el que se cree que está el valor del mensurando con un mayor nivel de confianza. La U se obtiene multiplicando $u_c(y)$, la incertidumbre estándar combinada, por un factor de cobertura k . La elección del factor k se basa en el nivel de confianza que se desea. Para un nivel aproximado de confianza del 95%, k es habitualmente 2. (EURACHEM, 2012).

3.6.12.3. Tipos de incertidumbre:

Tipo A: componentes que pueden ser evaluados a partir de distribuciones estadísticas de series de resultados que pueden caracterizarse por desviaciones estándar.

Tipo B: pueden caracterizarse también por desviaciones estándar, pero se evalúan a partir de distribuciones de probabilidad supuestas, basadas en la experiencia o en otro tipo de información.

Incertidumbre combinada (A, B):

Se plantea cuando la magnitud a medir depende de otra o varias magnitudes, es decir, medidas indirectas, por lo que la incertidumbre de la variable a medir depende de la de otro parámetro ya medido de forma directa o indirecta. Para que sea aplicable la teoría que va a exponerse, es necesario que todas las medidas se realicen con las mismas condiciones, por lo que debe utilizarse el mismo instrumento y escala para medir una magnitud dentro de todo el proceso experimental, igualmente en lo posible mantener las condiciones ambientales, así como cualquier otro factor que pueda afectar la medición (Lesmes, 2001).

Incertidumbre Expandida (U):

Proporciona un intervalo en el cual el valor de la medida es determinado con un alto nivel de confianza. (U) es obtenida por el producto entre la incertidumbre estándar combinada con un factor de cobertura k .

El valor del factor de K está basado en el nivel de confianza requerido. Para un nivel de confianza aproximadamente del 95%, K es 2. El factor de cobertura K , depende de nivel de confianza requerido. Para la mayoría de los propósitos se recomienda k igual a 2. Sin embargo, este valor puede ser insuficiente

cuando la incertidumbre combinada está basada en observaciones estadísticas con pocos grados de libertad. La escogencia de este factor depende del número de grados de libertad efectivos.

La incertidumbre combinada está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{U_{Ci}}{C_i} = \sqrt{\left[\frac{U_a}{a}\right]^2 + \left[\frac{U_b}{b}\right]^2 + \left[\frac{U_c}{c}\right]^2 + \dots \left[\frac{U_n}{n}\right]^2} \quad (\text{Ec. 14})$$

$$U_C = U * C \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde:

U_a , U_b , U_c , U_n corresponden a la incertidumbre o tolerancia de cada una de las fuentes involucradas en el cálculo de la incertidumbre, a , b , c , n corresponden a las magnitudes de dichas fuentes de incertidumbre y C_i corresponden a la concentración para la cual se está determinando la incertidumbre.

La incertidumbre expandida está dada por:

$$U = K * U_C \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde:

K: es el factor de cobertura

U_C : es la incertidumbre combinada.

3.6.12.4. *Identificación de las fuentes de incertidumbre*

Una vez determinado el mensurando, el principio, el método y el procedimiento de medición, se identifican las posibles fuentes de incertidumbre. Éstas provienen de los diversos factores involucrados en la medición, por ejemplo:

- Los resultados de la calibración del instrumento.
- La incertidumbre del patrón o del material de referencia.
- La repetibilidad de las lecturas.
- La reproducibilidad de las mediciones por cambio de observadores, instrumentos u otros elementos.
- Características del propio instrumento, como resolución, histéresis, deriva, etc.
- La definición del propio mensurando.
- El modelo particular de la medición.

- Variaciones en las magnitudes de influencia.

No es recomendable desechar alguna de las fuentes de incertidumbre por la suposición de que es poco significativa sin una cuantificación previa de su contribución, comparada con las demás, apoyadas en mediciones. Es preferible la inclusión de un exceso de fuentes que ignorar algunas entre las cuales pudiera detectarse alguna importante. No obstante, siempre estarán presentes efectos que la experiencia, conocimientos y actitud crítica del metrologo permitirán calificar como irrelevantes después de las debidas consideraciones (Lesmes, 2001).

3.6.12.5. *Cuantificación de los componentes de la incertidumbre.*

Para convertir cada componente de la incertidumbre a su respectiva incertidumbre estándar, $u(x)$, se emplean los siguientes criterios para seleccionar el tipo de función de distribución que presenta el componente en cuestión. Ver tabla 4

Distribución	Significado	Se utiliza cuando:	Incetidumbre
Rectangular	Cada valor en el intervalo tiene la misma probabilidad de suceder	Un certificado u otra especificación establece límites ($\pm a$) sin especificar un nivel de confianza, o cuando se hace un estimado en la forma de un intervalo ($\pm a$) sin conocimiento del tipo de distribución.	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$ (Ec. 17)
Triangular	La probabilidad de ocurrencia es mayor para valores en el centro del intervalo y menor hacia los limites	Los valores cercanos a x son más frecuentes que los cercanos a los límites ($\pm a$), o cuando se hace una estimación en la forma de un intervalo ($\pm a$) descrito por una distribución simétrica.	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ (Ec. 18)
Normal	Los datos varían aleatoriamente con distribución normal de probabilidad	Se obtiene un estimado por observaciones repetidas. Se reporta una incertidumbre como desviación estándar relativa o coeficiente de variación, sin que se especifique la distribución. Se reporta una incertidumbre en la forma de un intervalo de confianza (c), sin que se especifique la distribución.	$u(x) = s$ (Ec. 19) $u(x) = s * u(x) = x(s/\bar{x})$ (Ec. 20) $u(x) = x * CV / 100$ (Ec. 21) $u(x) = \frac{c}{2.63}$ (Ec. 22)

			Para 95 o 99,7%
--	--	--	-----------------

Tabla 4. Funciones de Distribución para cálculo de Incertidumbre

4. METODOLOGÍA

Este trabajo fue desarrollado con el fin de obtener de manera experimental las condiciones propias del laboratorio de aguas de la universidad de Córdoba para la respectiva determinación de Hierro total y Manganeseo por el método de espectroscopia de absorción atómica , para ello se evaluaron varios parámetros que sirvieron como criterios de confianza para evaluar el método analítico anteriormente mencionado, estos son: límite de detección (LDI), límite de detección del método (LDM), límite de cuantificación(LC), Linealidad y rango lineal, precisión (reproducibilidad intermedia y repetibilidad) exactitud (% de error y de recuperación) e Incertidumbre.

4.1 Equipos, Reactivos y Materiales

4.1.2 Equipos.

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica 240FS

4.1.3 Reactivos

- Solución estándar de Hierro (Fe)
- Solución estándar de Manganeseo (Mn)
- Agua libre de metales
- Agua destilada
- Ácido Sulfúrico H₂SO₄ concentrado
- Ácido nítrico HNO₃ concentrado
- Agua deshionizada

4.1.4 Materiales.

- Erlenmeyeres, 250 mL, SCHOTT Duran
- Probetas de 100 mL, Brand, In 20 °C +/- 1 mL
- Pipeta graduada 5 mL, Brand, Ex 20 °C +/- 0.005mL
- Pipeta graduada 10 mL, Brand, Ex 20 °C +/- 0.05mL
- Pipeta graduada 25 mL, Brand, Ex 20 °C +/- 0.05mL
- Balones aforados de 1L, LMS, Ex 20 °C +/- 0.004mL
- Balones aforados de 100 mL LMS, Ex 20 °C +/- 0.1mL
- Transferpipeta, Brand, (100-1000) uL
- Frasco lavador
- Balanza analítica OHAUS pioneer

4.2 Estandarización del método

Para la determinación de Hierro total y Manganese se siguieron los procedimientos establecidos en el Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.versión 23 de 2017.; métodos 3111B-Fe y 3500-Mn propuestos para la determinación de hierro total y manganeso por el método de absorción atómica.

4.3 Preparación de reactivos

- Se prepararon a partir de la solución estándar por dilución en serie. Los patrones de calibración que se prepararon tuvieron concentraciones de 0,1 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4mg/L.
- La curva de Calibración se realizará la curva de calibración con los 5 patrones de calibración previamente preparados y un blanco, cada análisis se hará por triplicado. Se graficará la concentración vs volumen de ácido titulante gastado para definir visualmente el intervalo lineal.

4.4 Determinación del hierro:

La determinación de hierro se hará en base a lo propuesto por (IDEAM, 2004)

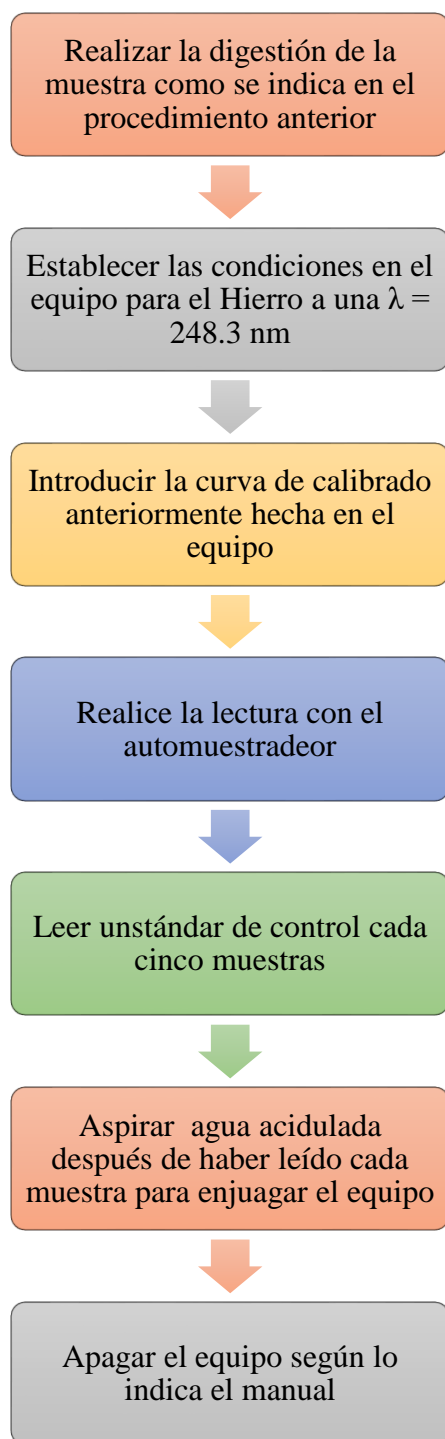


Figura 5. Procedimientos de análisis para Hierro (Fe) en absorción atómica en llama directa

4.5 Determinación del Manganeso:

La determinación de manganeso se hará en base a lo propuesto por (IDEAM, 2004)

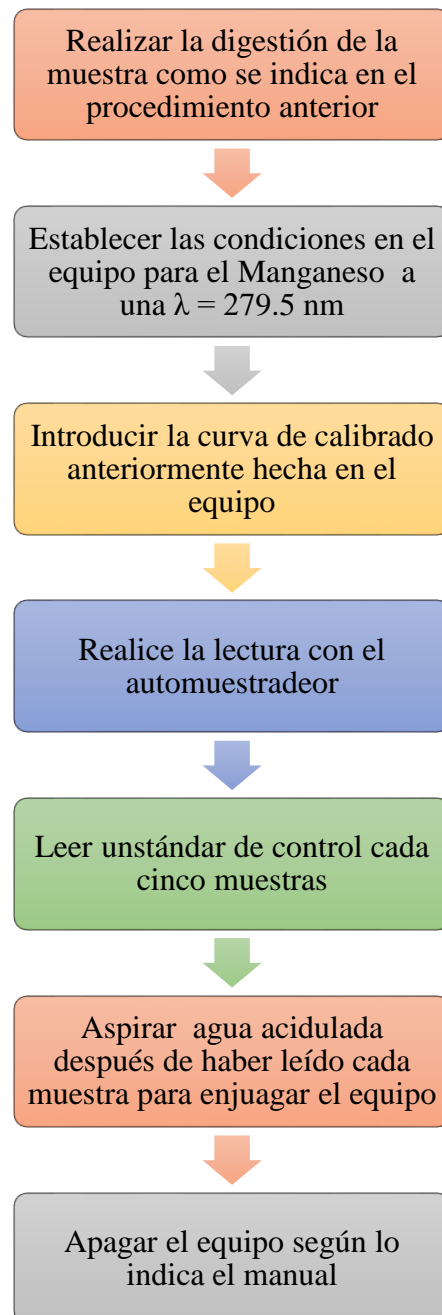


Figura 6. Procedimientos de análisis para Manganeso (Mn) en absorción atómica en llama directa

4.6 Evaluación de los parámetros de validación

4.6.2 Linealidad e Intervalo lineal.

Para evaluar la linealidad, se prepararon 5 soluciones patrones a partir de la solución estándar de Hierro y Manganeseo total de 1000 mg/L, que comprendió valores entre 0,1 y 4 mg/L para ambos mensurando, cada nivel de concentración se analizó por triplicado, bajo las mismas condiciones de trabajo. Seguidamente se construyó una curva de calibración para la determinación del intervalo lineal, con los valores de la absorbancia promedio obtenidos en función de las concentraciones en mg/L de las soluciones patrones. Se tomó visualmente la linealidad a partir de la curva de calibración ya mencionada. Se calculó la pendiente, el intercepto, el coeficiente de correlación, coeficiente de determinación, varianza de la pendiente, así como también se aplicará un test de significación estadística de la desviación estándar de la pendiente

4.6.3 Límite de Detección y Cuantificación.

4.6.3.1 Límite de detección del método.

Se analizarán 10 blancos de muestras independientes, fortificados a la menor concentración aceptable definido a partir de las exigencias de la normatividad ambiental que regule al país (debe ser mayor que el límite de detección instrumental), se calculará la desviación estándar; a partir de una tabla de distribución de t, se selecciona el valor de t para n-1 grados de libertad y un nivel de confianza del 99%.

$$LDM = t_{n-1} \times S_{bl}$$

t_{n-1} : Factor numérico de acuerdo al nivel de confianza deseado

S_{bl} : Desviación estándar de las mediciones del blanco fortificado

4.6.3.2. Límite de detección instrumental.

Se ha establecido calcular el Límite de detección Instrumental (LDI) como 1,645 veces el valor de la desviación estándar (s) de los análisis repetitivos de las muestras de agua grado reactivo (Blanco).

$$LDI = 1,645 \times s$$

El cálculo de (LDI) resulta muy útil para valorar la concentración de analito y producir una señal que permita calcular un LDM estimado.

4.6.2.1 Límite de cuantificación.

Se obtendrá a partir de la misma serie experimental de datos de blancos fortificados indicados para el Límite de detección del método, como:

$$LCM = 10 \times S_{bl}$$

t_{n-1} : Factor numérico de acuerdo al nivel de confianza deseado (10) a un nivel confianza del 99%

S_{bl} : Desviación estándar de las mediciones del blanco fortificado.

LCM estimado: es el valor que se obtiene de la desviación estándar del promedio de las concentraciones de los 10 blancos.

LCM calculado: es la concentración promedio de la concentración de los blancos fortificados.

4.6.3 Precisión.

La precisión se calculará en términos de reproducibilidad intermedia y repetibilidad por variaciones entre días y entre analistas, quedará determinada en términos de coeficiente de variación (%CV), o desviación estándar relativa que se calculará como:

$$\%CV = (\text{desviación estándar} / \text{promedio}) \times 100 \quad (\text{Ec. 23})$$

Calcular la desviación estándar, el coeficiente de variación a un límite de confianza del 95%

4.6.4.1. Criterio de evaluación

Basados en las pruebas de Anova de un factor, la cual estipula que de que F calculada siempre tiene que ser mayor que F tabulada para que no se considere una diferencia significativa.

Entre analistas y días: $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabulado}}$

Para evaluar la repetibilidad se analizan 12 réplicas de estándares (baja(0,40mg/L), media(1,5mg/L) y alta(3,5mg/L)) respecto al rango lineal que se obtuvo a partir de la linealidad, el procedimiento analítico se aplicó bajo las mismas condiciones de operación (mismo día, analista, equipo y reactivos). Se determinó el coeficiente de variación y los intervalos de confianza a cada nivel de concentración estudiado, bajo el criterio de aceptación < 10%.

Para evaluar la reproducibilidad intermedia se analizaron 12 réplicas de estándares (baja(0,40mg/L), media(1,5mg/L) y alta(3,5mg/L)) respecto al rango lineal que se obtuvo a partir de la linealidad, el procedimiento analítico se aplicó bajo diferentes condiciones de operación (diferente analista, diferente día, mismo equipo y mismos reactivos). Se determinó la reproducibilidad como el coeficiente de variación. Se compararon las medias en los diferentes días mediante una prueba t, para determinar si existe diferencia significativa al nivel de confianza de 95% ($\alpha=0.05$).

4.6.4 Exactitud.

Se prepararon y se analizaron por triplicado estándares a tres niveles de concentración (baja(0,40mg/L), media(1,5mg/L) y alta(3,5mg/L)) que cubrieron el intervalo lineal, a estos se les calculó el porcentaje de error.

4.6.4.1 Porcentaje de recuperación

Para determinar el porcentaje de recuperación, se doparon muestras de agua natural, potable y residual de concentración desconocidas con cantidades conocidas de patrón de Hierro total o Manganeseo, este procedimiento se realizó por triplicado y a dos niveles de concentración. Para la determinación del porcentaje de recuperación

La recuperación expresada como porcentaje (%R), se calculará como:

$$\%R = ((CMA - CM) / CA) \times 100 \quad (Ec, 24)$$

Dónde:

CMA= Concentración de la Muestra Adicionada

CM = Concentración de la Muestra

CA = Concentración de la Adición

- Determinar los 12 veces, independientemente cada vez, la concentración en una de las muestras a tres niveles de concentración alto, media y bajo
- Construir 12 muestras fortificadas a nivel de concentración alto, media y bajo. Para preparar la muestra fortificada transfiera el volumen de patrón concentrado que requiera a 12 balones para el rango de trabajo seleccionado, teniendo en cuenta la concentración esperada de acuerdo al rango para cada tipo matriz. Completar a volumen con la muestra. Homogenizar la muestra bien.
- Determinar la concentración de las muestras fortificadas en la matriz seleccionada
- Calcular el % de recuperación y la varianza de todas las muestras

4.6.5 Incertidumbre.

Se estableció todas las fuentes de incertidumbre usadas en todo el proceso.

4.6.5.1 Cuantificación de las fuentes de incertidumbre.

Las fuentes que hacen parte de la incertidumbre del método son:

- Incertidumbre de la curva de calibración.
- Incertidumbre del material de referencia certificado.
- Incertidumbre debida a la repetibilidad
- Incertidumbre debida a la preparación de los estándares.

- Incertidumbre debida a la alícuota del estándar.
- Medición de alícuota de la muestra.

Se utilizaron las ecuaciones 9, 10, 11 para calcular la incertidumbre de las mediciones que se asociaron a todas las fuentes señaladas. Se calculó el cuadrado de la incertidumbre obtenida, posteriormente se halló la incertidumbre total combinada con la (Ec.10) y finalmente se obtuvo la incertidumbre final expandida, con un nivel de confianza aproximadamente del 95%, con un factor de cobertura $k=2$.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Linealidad de Hierro total:

Para evaluar la linealidad se analizaron las soluciones de calibración por triplicado las cuáles comprendieron concentraciones de 0,1mg/L-1mg/L-2mg/L-3mg/L y 4 mg/L de Hierro total.

La tabla muestra las concentraciones del intervalo lineal y las absorbancias de la curva, para el análisis de Hierro total, cada nivel de concentración fue preparado por dilución a partir de una solución estándar de Hierro 1000mg/L.

Concentración teórica (mg/L)	Absorbancia			Media	Desviación estándar
	1	2	3		
0,00	0,0001	0,0007	- 0,0001	0,0002	0,0004
0,10	0,0363	0,0403	0,0434	0,0400	0,0036
1,00	0,1281	0,1255	0,1251	0,1262	0,0016
2,00	0,2413	0,243	0,2462	0,2435	0,0025
3,00	0,3548	0,355	0,3523	0,3540	0,0015
4,00	0,4366	0,437	0,4396	0,4377	0,0016

Tabla 5. Datos para el intervalo lineal de Hierro total.

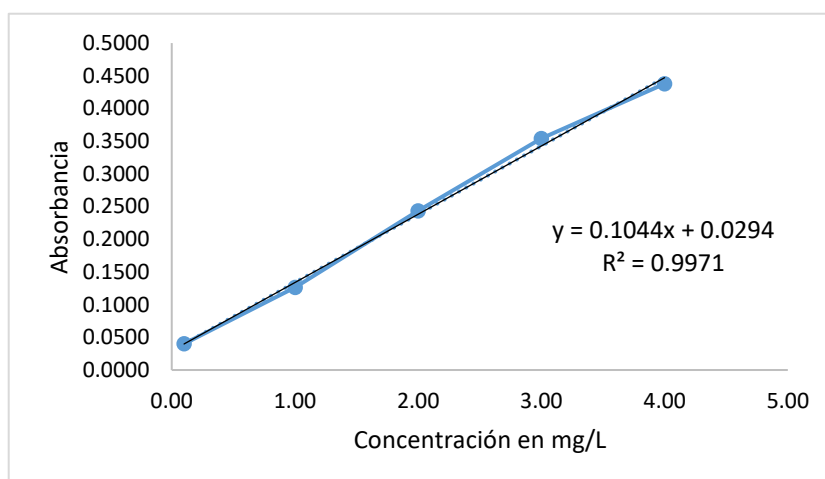


Figura 7. Linealidad de Hierro total.

La sensibilidad se determinó a partir de la pendiente de la curva de calibración obteniéndose un valor de 0,1044 u.a*L/mg, este es el factor de respuesta del instrumento en función de la concentración.

Se observa que la recta es lineal y que cumple con el criterio de aceptación para el coeficiente de correlación $r \geq 0,995$.

Posteriormente se hizo un análisis estadístico a la curva de calibrado y se obtuvo la ecuación de la recta de la forma: $Y = A + BX$, donde:

$$A = 0,0294$$

$$B = 0,1044$$

Obteniéndose la siguiente ecuación para la recta:

$$Y = 0,1044x + 0,0294$$

Se encontró que el coeficiente de correlación es $r = 0,9986$ y el coeficiente de determinación es $R^2 = 0,9971$, lo que indica una alta correspondencia entre la concentración y la señal analítica obtenida de las determinaciones realizadas, con un 95% de confiabilidad cumpliendo así el criterio de aceptación. Se calcularon el coeficiente de variación y porcentaje de error de cada punto de la curva arrojando valores de menos del 10% cumpliendo con el criterio de aceptación. (ver ANEXO A).

5.2 Límite de detección del método (LDM) Hierro total

Para determinar el límite de detección del método para el ensayo de Hierro total se analizaron 10 blancos y se tabulo en la siguiente tabla:

Replica	Absorbancia	Concentración (mg/L)
Blanco 1	0,0002	-0,279
Blanco 2	-0,0002	-0,283
Blanco 3	0,0001	-0,280
Blanco 4	-0,0001	-0,282
Blanco 5	0,0002	-0,279
Blanco 6	0,0001	-0,280
Blanco 7	-0,0002	-0,283
Blanco 8	0,0001	-0,280
Blanco 9	0,0002	-0,279
Blanco 10	0,0003	-0,278

Tabla # 6 datos límite de detección para Hierro total.

Para corroborar el límite de detección del método, se analizaron 10 estándares blancos, se determinó el promedio, la desviación estándar de las concentraciones y se le aplicó el test de rechazo para saber los datos anómalos obteniendo los siguientes datos:

Concentración promedio (mg/L)	-0,2807
Desv. estándar (s)	0,0017
%CV	-
Número de datos	10
Valor Mínimo	-0,2833
Valor Máximo	-0,2785
T de Rechazo de datos (Valor mínimo)	1,53
T de Rechazo de datos (Valor máximo)	1,30
T rechazo al 95%	2,18
Valor crítico 99% n-1	2,82
Límite de detección instrumental (LDI)	0,003
Límite de detección del método (LDM)	0,005
Límite de cuantificación del método (LCM) estimado	0,017

Tabla # 7 resultado de t-student para Hierro total.

Basados en los resultados de la prueba estadística t-student con 95% de confiabilidad realizada a 10 blancos en donde se observa que entre los datos obtenidos no hay ninguno anómalo, además que se determinó el LDI (0,003) y LDM (0,005) por la Ecuación. (12).

5.3 Límite cuantificación de Hierro total

Se verificó el límite de cuantificación a una concentración de 0,10 mg/L realizando 10 réplicas a través de todo el proceso de digestión y análisis como se muestra en la siguiente tabla:

Replica	Absorbancia	Concentración (mg/L)
Blanco Fortificado 1	0,0403	0,105
Blanco Fortificado 2	0,0405	0,107
Blanco Fortificado 3	0,0378	0,081
Blanco Fortificado 4	0,0388	0,090
Blanco Fortificado 5	0,0390	0,092
Blanco Fortificado 6	0,0405	0,107
Blanco Fortificado 7	0,0403	0,105
Blanco Fortificado 8	0,0388	0,090

Blanco Fortificado 9	0,0401	0,103
Blanco Fortificado 10	0,0406	0,107

Tabla # 8 datos limite cuantificación Hierro total.

Para corroborar el límite de detección de cuantificación, se analizaron 10 estándares con adición del analito, se determinó el promedio, el coeficiente de variación, la desviación estándar de las concentraciones y se le aplico el test de rechazo para saber los datos anómalos obteniendo los siguientes datos:

Concentración promedio (mg/L)	0,099
Desv. estándar (s)	0,0094
%CV	9,54
% Error relativo	1,43
Número de datos	10
Valor Mínimo	0,081
Valor Máximo	0,107
T de Rechazo de datos (Valor mínimo)	1,90
T de Rechazo de datos (Valor máximo)	0,95
T rechazo al 95%	2,18
LCM estimado (mg/L)	0,017
LCM Calculado (mg/L)	0,099

Tabla # 9 test de rechazo aplicado a límite de cuantificación Hierro total

Se observa que el límite de cuantificación obtenido ha sido de 0,10 mg/L calculado por la Ecuac. (13) con un %CV de 9,54 y %Error relativo de 1,43%, los cuales cumplen el criterio de aceptación menor a 10%.

5.4 Precisión

5.4.1 Repetibilidad del método de Hierro total

Se avaluó a tres niveles de concentración por triplicado independientemente, por diferentes analistas, en 3 días consecutivos, ver tabla 10.

Concentración (mg/L)	Estándares	Día	Resultados				%CV
			Analista 1 (A1)		Analista 2 (A2)		
0,40	Bajo	1	0,366	0,388	0,365	0,365	2,12
		2	0,370	0,378	0,368	0,379	
		3	0,390	0,384	0,390	0,379	
1,50	Medio	1	1,529	1,516	1,511	1,517	0,41
		2	1,519	1,530	1,532	1,516	
		3	1,514	1,516	1,515	1,516	

3,50	Alto	1	3,444	3,453	3,455	3,452	0,18
		2	3,459	3,455	3,452	3,441	
		3	3,452	3,458	3,445	3,453	

Tabla # 10 repetibilidad Hierro total

Teniendo en cuenta la tabla, se definió este parámetro en términos de porcentaje de coeficiente de variación (%CV) para los tres niveles de concentración (alto: 0,18%; Medio: 0,41%; bajo: 2,12%). Se observa que los coeficientes de variación están por debajo de los límites establecidos por la AOAC y también se encuentran por debajo del 10%, valor establecido por el IDEAM para la estandarización de métodos analíticos (IDEAM, 2006) por lo tanto se cumplen con las especificaciones establecidas.

Se hizo un test de ANOVA para comprobar la homogeneidad de las varianzas para la repetibilidad de hierro total, el cual muestra lo que prueba que el factor de concentración no afecta la variabilidad de los resultados.

Estándar	Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	cuadrado medio	F	p-valor	valor crítico para F
Bajo	Entre grupos	4,85E-04	2	0,00024237	3,81	0,063	4,26
	Dentro de los grupos	5,72E-04	9	0,00006357			
	Total	1,06E-03	11				
Medio	Entre grupos	1,56E-04	2	0,00007804	2,01	0,190	4,26
	Dentro de los grupos	3,50E-04	9	0,00003888			
	Total	5,06E-04	11				
Alto	Entre grupos	2,45E-06	2	0,00000122	0,03	0,966	4,26
	Dentro de los grupos	3,21E-04	9	0,00003567			
	Total	3,23E-04	11				

Tabla # 11 test de ANOVA para repetibilidad Hierro total

5.4.2 Reproducibilidad intermedia de Hierro total.

Para evaluar la reproducibilidad se tomaron los datos de la evaluación de la repetibilidad como analista 1, día 1 y se hicieron análisis a los mismos tres niveles de concentración en diferentes días (día 2) y diferente analista (Analista 2) esto se hizo para el análisis de Hierro total y Manganeseo. (Ver la tabla.)

Concentración (mg/L)	Estándares	Día	Resultados				N° de réplicas	%CV
			Analista 1 (A1)		Analista 2 (A2)			
0,40	Bajo	1	0,366	0,388	0,365	0,365	4	2,35
		2	0,370	0,378	0,368	0,379	4	
		3	0,390	0,384	0,390	0,379	4	
1,50	Medio	1	1,529	1,516	1,511	1,517	4	0,43
		2	1,519	1,530	1,532	1,516	4	
		3	1,514	1,516	1,515	1,516	4	
3,50	alto	1	3,444	3,453	3,455	3,452	4	0,19
		2	3,459	3,455	3,452	3,441	4	
		3	3,452	3,458	3,445	3,453	4	

Tabla #12 reproducibilidad intermedia para Hierro total.

La reproducibilidad definida como coeficiente de variación (%CV), evaluada a tres niveles de concentración alto (0,19%), media (0,43%) y bajo (2,35%), cumple con las especificaciones establecidas por la AOAC, y además están por debajo del 10% según el IDEAM. (IDEAM ,2006)

Estándar	Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	cuadrado medio	F	p- valor	valor crítico para F
Bajo	Entre grupos	4,85E-04	2	0,00024237	3,81	0,063	4,26
	Dentro de los grupos	5,72E-04	9	0,00006357			
	Total	1,06E-03	11				
Medio	Entre grupos	1,56E-04	2	0,00007804	2,01	0,190	4,26
	Dentro de los grupos	3,50E-04	9	0,00003888			
	Total	5,06E-04	11				
Alto	Entre grupos	2,45E-06	2	0,00000122	0,03	0,966	4,26
	Dentro de los grupos	3,21E-04	9	0,00003567			
	Total	3,23E-04	11				

Tabla # 13 resultado test de ANOVA a reproducibilidad intermedia para Hierro total

Se comparó las medias de cada nivel de concentración en días diferentes, a partir de un test de t-ANOVA para un nivel de significancia de 0.05, se obtuvo que, todos los t-experimentales son menores a los t-tablas, por lo tanto, no hay diferencia significativa entre las dos medias para cada nivel de concentración. (Ver la tabla 13).

5.5 Exactitud Hierro total

5.5.1 porcentaje de error

Se determinó la exactitud utilizando estándares a tres niveles de concentración y expresada como porcentaje de error.

Concentración	Estándar bajo [0,4mg/L]	Estándar medio [1,5 mg/L]	Estándar alto [3,5 mg/L]
[mg/L]	0,366	1,529	3,444
	0,370	1,519	3,459
	0,390	1,514	3,452
% Error	6,17	1,3	1,4

Tabla # 14 porcentaje de error para Hierro total.

Los porcentajes de error hallados para los tres niveles de concentración analizados están por debajo de 10% valor aceptado por el IDEAM, cumpliendo con el criterio de aceptación, considerándose el método exacto.

5.5.2 Porcentaje de Recuperación de Hierro total:

Se obtuvo mejores porcentajes de recuperación en el agua superficial, residual y natural, mientras tanto los porcentajes de recuperación en los tres tipos de agua están dentro de los límites establecidos por la AOAC (80% – 110%).

Concentración (mg/L) Fe	Agua natural		Agua superficial		Agua residual	
	%R	%R	%R	%R	%R	%R
0,4	102	102	98	99	103	103
1,5					104	104
2,0	104,9	104,7	102,0	101,4		

Tabla # 15 porcentaje de recuperación para Hierro total.

Para el porcentaje de recuperación, se evaluó en las muestras de agua natural, potable y residual en dos niveles de concentración de 0,4 y 2,0 para agua natural y superficial, y 0,4 y 1,5 para agua residual; cumpliendo el criterio de aceptación entre (80%-110%)

5.6 Incertidumbre para Hierro total

Para esto se calculó la incertidumbre expandida a partir de las incertidumbres estándares de cada variable, cumpliendo el criterio de confiabilidad del 95%. Se realizó en una plantilla de Excel.

Incertidumbre Expandida			
Incertidumbre relativa asociada a curva de calibración	μ_{curva}	$\mu_{\text{curva st}} / C_0$	0,0096

Incertidumbre relativa asociada a medición del vol.final aforo	μ_{vol}	$\mu_{vol\ st} / V$	0,00032
Incertidumbre relativa asociada a medición de probeta inicial	μ_{prob}	$\mu_{prob\ st} / A$	0,00002
Factor de cobertura	k		2
Incertidumbre Expandida	$\mu_{expandida}$	$Raiz(\mu_{curva}^2 + \mu_{vol}^2 + \mu_{prob}^2)$	0,00967
Incertidumbre	μ		1,93%

Tabla #16 incertidumbre expandida para Hierro total.

Obteniendo valores de incertidumbre asociada a la curva de calibración de $\pm 0,00966$, incertidumbre asociada a la medición de volumen final de aforo de $\pm 0,0003$ e incertidumbre asociada a la medición de probeta inicial de $\pm 0,000002$.

5.7 linealidad de Manganeso:

Para evaluar la linealidad se analizaron las soluciones de calibración por triplicado las cuáles comprendieron concentraciones de 0,1mg/L-1mg/L-2mg/L-3mg/L y 4 mg/L de Manganeso.

La tabla muestra las concentraciones del intervalo lineal y las absorbancias de la curva, para el análisis de Manganeso, cada nivel de concentración fue preparado por dilución a partir de una solución estándar de Manganeso 1000mg/L.

Concentración teórica (mg/L)	Absorbancia			Media	Desviación estándar
	1	2	3		
0,00	-0,0003	-0,0004	0,0001	-0,0002	0,0003
0,10	0,0308	0,0311	0,0309	0,0309	0,0002
1,00	0,1229	0,1200	0,1218	0,1216	0,0015
2,00	0,2282	0,2238	0,2221	0,2247	0,0031
3,00	0,3227	0,3241	0,3300	0,3256	0,0039
4,00	0,4195	0,4413	0,4312	0,4307	0,0109

Tabla .17 Datos para el intervalo lineal de Manganeso.

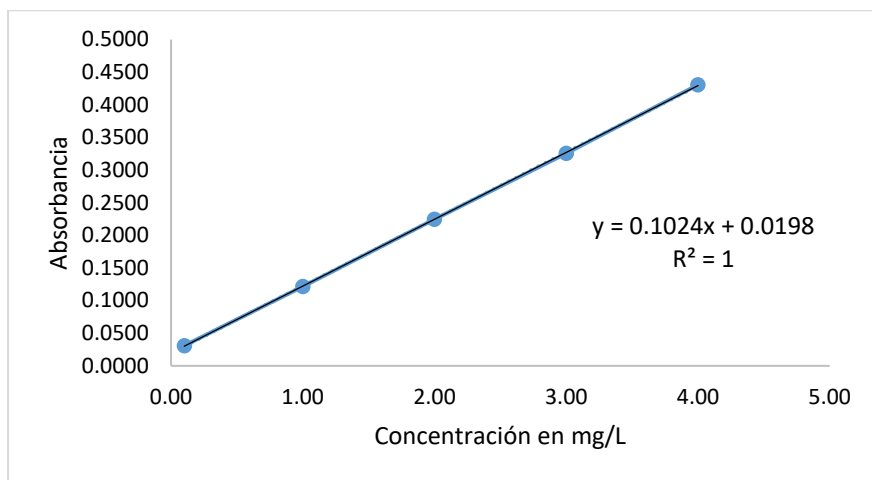


Figura 8. Linealidad del manganeso.

La sensibilidad se determinó a partir de la curva de calibración obteniéndose un valor de 0,1024 u.a*/L/mg, este es el factor de respuesta del instrumento en función de la concentración.

Se observa que la recta es lineal y que cumple con el criterio de aceptación para el coeficiente de correlación $r \geq 0,995$.

Posteriormente se hizo un análisis estadístico a la curva de calibrado y se obtuvo la ecuación de la recta de la forma: $Y = A + BX$, donde:

$$A = 0,0198$$

$$B = 0,1024$$

Obteniéndose la siguiente ecuación para la recta:

$$Y = 0,1024x + 0,0198$$

Se encontró que el coeficiente de correlación es $r = 1$ y el coeficiente de determinación es $R^2 = 1$, lo que indica una alta correspondencia entre la concentración y la señal analítica obtenida de las determinaciones realizadas, con un 95% de confiabilidad cumpliendo así el criterio de aceptación. Se calcularon el coeficiente de variación y porcentaje de error de cada punto de la curva arrojando valores de menos del 10% cumpliendo con el criterio de aceptación. (ver ANEXO A).

5.8 Límite de detección del método (LDM) Manganeso

Para determinar el límite de detección del método para el ensayo de Manganeso se analizaron 10 blancos y se tabuló en la siguiente tabla:

Replica	Absorbancia	Concentración (mg/L)
Blanco 1	-0,0003	-0,197
Blanco 2	-0,0004	-0,198
Blanco 3	0,0001	-0,193
Blanco 4	0,0004	-0,190
Blanco 5	-0,0004	-0,198
Blanco 6	-0,0004	-0,198
Blanco 7	-0,0002	-0,196
Blanco 8	-0,0004	-0,198
Blanco 9	-0,0006	-0,200
Blanco 10	0,0005	-0,189

Tabla # 18 datos límite de detección para Manganeso.

Para corroborar el límite de detección del método, se analizaron 10 estándares blancos, se determinó el promedio, la desviación estándar de las concentraciones y se le aplicó el test de rechazo para saber los datos anómalos obteniendo los siguientes datos:

Concentración promedio (mg/L)	-0,1953
Desv. estándar (s)	0,0037
%CV	-
Número de datos	10
Valor Mínimo	-0,1995
Valor Máximo	-0,1888
T de Rechazo de datos (Valor mínimo)	1,15
T de Rechazo de datos (Valor máximo)	1,79
T rechazo al 95%	2,18
Valor crítico 99% n-1	2,82
Límite de detección instrumental (LDI)	0,006
Límite de detección del método (LDM)	0,010
Límite de cuantificación del método (LCM) estimado	0,037

Tabla # 19 resultado de t-student para límite de detección Manganeso

Basados en los resultados de la prueba estadística t-student con 95% de confiabilidad realizada a 10 blancos en donde se observa que entre los datos obtenidos no hay ninguno anómalo, además que se determinó el LDI (0,006) y LDM (0,010) calculado por la Ecu. (12).

5.9 Límite de cuantificación Manganeso

Se verificó el límite de cuantificación a una concentración de 0,10 mg/L realizando 10 réplicas a través de todo el proceso de digestión y análisis como se muestra en la siguiente tabla:

Replica	Absorbancia	Concentración (mg/L)
Blanco Fortificado 1	0,0309	0,108
Blanco Fortificado 2	0,0299	0,098
Blanco Fortificado 3	0,0301	0,100
Blanco Fortificado 4	0,0306	0,105
Blanco Fortificado 5	0,0309	0,108
Blanco Fortificado 6	0,0298	0,097
Blanco Fortificado 7	0,0301	0,100
Blanco Fortificado 8	0,0309	0,108
Blanco Fortificado 9	0,0308	0,107
Blanco Fortificado 10	0,0301	0,100

Tabla # 20 datos limite cuantificación para Manganeso.

Para corroborar el límite de detección de cuantificación, se analizaron 10 estándares con adición del analito, se determinó el promedio, el coeficiente de variación, la desviación estándar de las concentraciones y se le aplico el test de rechazo para saber los datos anómalos obteniendo los siguientes datos:

Concentración promedio (mg/L)	0,103
Desv. estándar (s)	0,0044
%CV	4,26
% Error relativo	3,30
Número de datos	10
Valor Mínimo	0,097
Valor Máximo	0,108
T de Rechazo de datos (Valor mínimo)	1,35
T de Rechazo de datos (Valor máximo)	1,09
T rechazo al 95%	2,18
LCM estimado (mg/L)	0,037
LCM Calculado (mg/L)	0,103

Tabla # 21 test de rechazo aplicado a límite de cuantificación Manganeso

Se observa que el límite de cuantificación obtenido ha sido de 0,103 mg/L calculado por la Ecuación (13) con un %CV de 4,26 y %Error relativo de 3,30%, los cuales cumplen el criterio de aceptación menor a 10%.

5.10 Precisión para Manganeso

5.10.1 Repetibilidad del método de Manganeso

Se avaluó a tres niveles de concentración por triplicado independientemente, por diferentes analistas, en 3 días consecutivos, ver tabla.

Concentración (mg/L)	Estándares	Día	Resultados				%CV
			Analista 1 (A1)		Analista 2 (A2)		
0,40	Bajo	1	0,4059	0,4098	0,4098	0,4001	1,14
		2	0,3991	0,4020	0,4088	0,4069	
		3	0,4010	0,4010	0,4098	0,4088	
1,50	Medio	1	1,5679	1,5533	1,5572	1,5670	0,42
		2	1,5640	1,5611	1,5543	1,5679	
		3	1,5631	1,5533	1,5553	1,5670	
3,50	Alto	1	3,5073	3,5043	3,5102	3,5034	0,19
		2	3,5102	3,5053	3,5073	3,5073	
		3	3,5092	3,5034	3,5024	3,5092	

Tabla #22 repetibilidad para Manganeso.

Teniendo en cuenta la tabla, se definió este parámetro en términos de porcentaje de coeficiente de variación (%CV) para los tres niveles de concentración (alto: 0,19%; Medio: 0,42%; bajo: 1,14%). Se observa que los coeficientes de variación están por debajo de los límites establecidos por la AOAC y también se encuentran por debajo del 10%, valor establecido por el IDEAM para la estandarización de métodos analíticos (IDEAM ,2006) por lo tanto se cumplen con las especificaciones establecidas.

Se hizo un test de ANOVA para comprobar la homogeneidad de las varianzas para la repetibilidad de hierro total, el cual muestra lo que prueba que el factor de concentración no afecta la variabilidad de los resultados.

Estándar	Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	cuadrado medio	F	p-valor	valor crítico para F
Bajo	Entre grupos	9,69E-06	2	0,00000485	0,23	0,802	4,26
	Dentro de los grupos	1,93E-04	9	0,00002145			
	Total	2,03E-04	11				
Medio	Entre grupos	1,06E-05	2	0,00000532	0,13	0,884	4,26
	Dentro de los grupos	3,82E-04	9	0,00004243			

	Total	3,93E-04	11				
Alto	Entre grupos	4,93E-06	2	0,00000246	0,27	0,768	4,26
	Dentro de los grupos	8,15E-05	9	0,00000906			
	Total	8,65E-05	11				

Tabla # 23 test de ANOVA para repetibilidad Manganeso.

5.10.2 Reproducibilidad intermedia de Manganeso

Para evaluar la reproducibilidad al igual que para el Hierro total, se tomaron los datos de la evaluación de la repetibilidad como analista 1, día 1 y se hicieron análisis a los mismos tres niveles de concentración en diferentes días (día 2) y diferente analista (Analista 2).

Concentración (mg/L)	Estándares	Día	Resultados				N° de réplicas	%CV
			Analista 1 (A1)		Analista 2 (A2)			
0,40	Bajo	1	0,4059	0,4098	0,4098	0,4001	4	1,11
		2	0,3991	0,4020	0,4088	0,4069	4	
		3	0,4010	0,4010	0,4098	0,4088	4	
1,50	Medio	1	1,5679	1,5533	1,5572	1,5670	4	0,40
		2	1,5640	1,5611	1,5543	1,5679	4	
		3	1,5631	1,5533	1,5553	1,5670	4	
3,50	Alto	1	3,5073	3,5043	3,5102	3,5034	4	0,18
		2	3,5102	3,5053	3,5073	3,5073	4	
		3	3,5092	3,5034	3,5024	3,5092	4	

Tabla # 24 reproducibilidad intermedia para Manganeso.

La reproducibilidad definida como coeficiente de variación (%CV), evaluada a tres niveles de concentración alta (0,18%), media (0,40%) y baja (1,11%), cumple con las especificaciones establecidas por la AOAC, y además están por debajo del 10% según el IDEAM. (IDEAM, 2006).

Estándar	Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	cuadrado medio	F	p-valor	valor crítico para F
Bajo	Entre grupos	9,69E-06	2	0,00000485	0,23	0,802	4,26
	Dentro de los grupos	1,93E-04	9	0,00002145			
	Total	2,03E-04	11				
Medio	Entre grupos	1,06E-05	2	0,00000532	0,13	0,884	4,26
	Dentro de los grupos	3,82E-04	9	0,00004243			
	Total	3,93E-04	11				
Alto	Entre grupos	4,93E-06	2	0,00000246	0,27	0,768	4,26
	Dentro de los grupos	8,15E-05	9	0,00000906			
	Total	8,65E-05	11				

Tabla # 25 resultado test de ANOVA a reproducibilidad para Manganeso

Se comparó las medias de cada nivel de concentración en días diferentes, a partir de un test de t-ANOVA para un nivel de significancia de 0.05, se obtuvo que, todos los t-experimentales son menores a los t-tablas, por lo tanto, no hay diferencia significativa entre las dos medias para cada nivel de concentración. (Ver la tabla 25).

5.11 Exactitud de Manganeso

5.11.1 Porcentaje de error

Se determinó la exactitud utilizando estándares a tres niveles de concentración y expresada como porcentaje de error.

Concentración	Estándar bajo [0,4mg/L]	Estándar medio [1,5 mg/L]	Estándar alto [3,5 mg/L]
[mg/L]	0,4059	1,5679	3,5073
	0,3991	1,5640	3,5102
	0,4010	1,5631	3,5092
% Error	0,5	4	0,25

Tabla # 26 porcentaje de error para Manganeso.

Los porcentajes de error hallados para los tres niveles de concentración analizados están por debajo de 10% valor aceptado por el IDEAM, cumpliendo con el criterio de aceptación, considerándose el método exacto.

5.11.2 Porcentaje de Recuperación.

Se obtuvo mejores porcentajes de recuperación en el agua superficial, residual y natural, mientras tanto los porcentajes de recuperación en los tres tipos de agua están dentro de los límites establecidos por la AOAC (80% – 110%). (Ver Anexo F).

Concentración (mg/L) Mn	Agua natural		Agua superficial		Agua residual	
	%R	%R	%R	%R	%R	%R
0,4	102	102	90	90	102	101
2,0	80,7	80,7	102,8	102,7	101	101

Tabla #27 porcentaje de recuperación para Manganeso.

Para el porcentaje de recuperación, se evaluó en las muestras de agua natural, potable y residual en dos niveles de concentración de 0,4 y 2,0 para agua natural y superficial y para agua residual; cumpliendo el criterio de aceptación entre (80%-110%)

5.12 Incertidumbre para Manganeso

Para esto se calculó la incertidumbre expandida a partir de las incertidumbres estándares de cada variable, cumpliendo el criterio de confiabilidad del 95%. Se realizó en una plantilla de Excel.

Incertidumbre Expandida			
Incertidumbre Relativa asociada a curva de calibración	μ_{curva}	$\mu_{\text{curva st}} / C_0$	0,00574
Incertidumbre. relativa asociada a medición del vol.final aforo	μ_{vol}	$\mu_{\text{vol st}} / V$	0,00032
Incertidumbre relativa asociada a medición de probeta inicial	μ_{prob}	$\mu_{\text{prob st}} / A$	0,00002
Factor de cobertura	k		2
Incertidumbre Expandida	$\mu_{\text{expandida}}$	$\text{Raiz}(\mu_{\text{curva}}^2 + \mu_{\text{vol}}^2 + \mu_{\text{prob}}^2)$	0,00575
Incertidumbre	μ		1,15%

Tabla · 28 incertidumbre expandida para Manganeso.

Obteniendo valores de incertidumbre asociada a la curva de calibración de $\pm 0,00574$, incertidumbre asociada a la medición de volumen final de aforo de $\pm 0,00032$ e incertidumbre asociada a la medición de probeta inicial de $\pm 0,000002$.

6 CONCLUSIONES

- Se observó que tanto para Hierro total como para Manganese la recta es lineal ya que cumple con el criterio de aceptación para el coeficiente de correlación $r \geq 0,995$. El coeficiente de determinación para Hierro total fue de 0,9971 y para Manganese fue de 1 comprobando la linealidad del método.
- El valor del límite de detección de Hierro total a reportar es 0,005 mg/L y 0,010 mg/L para el Manganese siendo éstas la mínima concentración que se puede detectar para cada parámetro.
- Se observó que el límite de cuantificación obtenido para Hierro total ha sido de 0,10 mg/L con un %CV de 9,54 y %Error relativo de 1,43%, los cuales cumplen el criterio de aceptación menor a 10% y para el Manganese se observó que su límite de cuantificación obtenido ha sido de 0,103 mg/L con un %CV de 4,26 y %Error relativo de 3,30%, los cuales cumplen el criterio de aceptación menor a 10%.
- Se evaluaron los datos obtenidos tanto para Hierro total como para Manganese, mediante la prueba de T para rechazo de datos atípicos. Se observó que los T calculados, tanto como para el valor mínimo como máximo son menores al valor T crítico de 2,29, por lo que no se rechaza ningún dato.
- El método se consideró exacto para Hierro total y Manganese, ya que la veracidad expresada como %Error relativo es menor a 10% y como %Recuperación entre 80-110%, y la precisión expresada como %CV es también menor a 10%, tanto en condiciones de repetibilidad como precisión intermedia.
- La incertidumbre de medición del método para la determinación de Hierro total arroja valores de incertidumbre asociada a la curva de calibración de $\pm 0,00966$, incertidumbre asociada a la medición de volumen final de aforo de $\pm 0,0003$ e incertidumbre asociada a la medición de probeta inicial de \pm

0,000002 y para Manganese valores de incertidumbre asociada a la curva de calibración de $\pm 0,00574$, incertidumbre asociada a la medición de volumen final de aforo de $\pm 0,00032$ e incertidumbre asociada a la medición de probeta inicial de $\pm 0,000002$.

7 RECOMENDACIONES

Para la correcta determinación de Hierro total y Manganeseo en agua natural, potable y residual, se deben tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

- Si la muestra posee una temperatura muy por debajo de temperatura ambiente, dejar atemperar.
- Si las muestras presentan materia orgánica, ésta se debe filtrar previamente antes del análisis.

8 BIBLIOGRAFÍA

- Ballah, G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal of Geochemical Exploration* 62, pages 241–286 (2013).
- Decreto 1594 de 1984 (1984). Bogota D.C.
- S.K. Chatterjee, I. Bhattacharjee, G. Chandra, Biosorption of heavy metals from industrial wastewater by *Geobacillus thermodenitrificans*, *Journal of Hazardous Materials* 175, pages 117–125 (2010).
- M.J. Hsu, K. Selvaraj, G. Agoramoorthy, Taiwan's industrial heavy metal pollution threatens terrestrial biota, *Environmental Pollution* 143, pages 327-334 (2006).
- Romero Rojas. “Calidad del agua”. Colombia, Editorial Alfa - omega, 2014.
- Resolución 0631 (2015). Bogotá D.C.
- Sánchez D. Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Validación de Métodos para la Determinación en Aguas Superficiales de Metales alcalinos (sodio y potasio) por absorción atómica a la llama y alcalinotérreos (calcio y magnesio) por volumetría EDTA, (2015).
- Modesto Baargalló, “Curso de Química Descriptiva Inorgánica y Orgánica”, Primera edición, Editorial Marín, páginas 430 a la 560. (2017).
- Guillermina Pauta C. “Manual de teoría y Prácticas de Análisis de Aguas”, páginas 67 a la 75. (2016).
- <http://www.lenntech.es/agua-subterranea/origen-y-cantidad-agua-subterranea.htm#ixzz1YsuUhK55>.

- Universidad tecnológica de Pereira. Validación de las técnicas para determinación de molibdeno y cromo en agua residual, tratada, cruda y de níquel en agua residual mediante espectrometría de absorción atómica por llama directa para el laboratorio de análisis de aguas y alimentos utp (pp. 40-41). Pereira. (2013)
- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. Principios de análisis instrumental (6th ed., pp. 617-619). México, D.F.: Cengage Learning.(2010).
- Gonzales Pérez, C. Tema 5. Absorción Atómica. OCW. Retrieved 1 noviembre 2017, from http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course_files/Tema_5.pdf(2014).
- Moreno c, García m. Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras. ambientales:<http://minerva.uca.es/publicaciones/asp/docs/tesis/JJPintoGanformina.pdf> (2008).
- L. Aguirre Ortega, F, J García, T, García, M. Ilera, M, Juncadella, M, Lizondo, A, Lluch. Validacion de Métodos Analíticos. Madrid. (2010)
- Tratamiento de Aguas Residuales. Teoría y principios de diseño. Jairo Alberto Romero Rojas. Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería. Capítulo 1. Caracterización de Aguas Residuales.
- IDEAM. Estandarización de métodos analíticos (pp. 8-10). Bogotá D.C: rocio del pilar bojaca. (2006).
- IDEAM. Determinación de metales pesados totales con digestión acida y soluble lectura directa por espectrofotometría de absorción atómica (pp. 3-5). Bogotá D.C: carlos hernán rodríguez. (2004)
- J. Najera & E. Montserra. Tratamiento biológico de aguas residuales: nuevas estrategias de control. Reposario Insitucional Universidad De Extremadura, 2(1), 65-68. (2018)

- EURACHEM/CITAC. Cuantificación de la incertidumbre en medidas analíticas., Eurolab. España. (2006)

ANEXOS

ANEXO A. Linealidad y sensibilidad Hierro total

Concentración teórica (mg/L)	Absorbancia			Parámetros estadísticos					
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Media	Desviación estándar	Varianza	%CV	Concentración real (mg/L)	%Error
0,00	0,0001	0,0007	-	0,0001	0,0004	1,7E-07	-	-	-
0,10	0,0363	0,0403	0,0434	0,0400	0,0036	1,3E-05	8,90%	0,10	1,73
1,00	0,1281	0,1255	0,1251	0,1262	0,0016	2,7E-06	1,29%	0,93	7,24
2,00	0,2413	0,243	0,2462	0,2435	0,0025	6,2E-06	1,02%	2,05	2,53
3,00	0,3548	0,355	0,3523	0,3540	0,0015	2,3E-06	0,42%	3,11	3,64
4,00	0,4366	0,437	0,4396	0,4377	0,0016	2,7E-06	0,37%	3,91	2,23

Linealidad para manganeso

Concentración teórica (mg/L)	Absorbancia			Parámetros estadísticos					
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Media	Desviación estándar	Varianza	%CV	Concentración real (mg/L)	%Error
0,00	-	-	0,0001	-	0,0003	7,0E-08	-	-	-
0,10	0,0308	0,0311	0,0309	0,0309	0,0002	2,3E-08	0,49%	0,11	8,41
1,00	0,1229	0,1200	0,1218	0,1216	0,0015	2,1E-06	1,20%	0,99	0,66
2,00	0,2282	0,2238	0,2221	0,2247	0,0031	9,9E-06	1,40%	2,00	0,03
3,00	0,3227	0,3241	0,3300	0,3256	0,0039	1,5E-05	1,19%	2,99	0,47
4,00	0,4195	0,4413	0,4312	0,4307	0,0109	1,2E-04	2,53%	4,01	0,29

ANEXO B. límite de detección de Hierro total.

Replica	Absorbancia	Concentración (mg/L)
Blanco 1	0,0002	-0,279
Blanco 2	-0,0002	-0,283
Blanco 3	0,0001	-0,280
Blanco 4	-0,0001	-0,282
Blanco 5	0,0002	-0,279
Blanco 6	0,0001	-0,280
Blanco 7	-0,0002	-0,283
Blanco 8	0,0001	-0,280
Blanco 9	0,0002	-0,279
Blanco 10	0,0003	-0,278

Concentración promedio (mg/L)	-0,2807
Desv. estándar (s)	0,0017
%CV	-
Número de datos	10
Valor Mínimo	-0,2833
Valor Máximo	-0,2785
T de Rechazo de datos (Valor mínimo)	1,53
T de Rechazo de datos (Valor máximo)	1,30
T rechazo al 95%	2,18
Valor critico 99% n-1	2,82
Límite de detección instrumental (LDI)	0,003
Límite de detección del método (LDM)	0,005
Límite de cuantificación del método (LCM) estimado	0,017

Límite de detección para Manganeso

Replica	Absorbancia	Concentración (mg/L)
Blanco Fortificado 1	0,0309	0,108
Blanco Fortificado 2	0,0299	0,098
Blanco Fortificado 3	0,0301	0,100
Blanco Fortificado 4	0,0306	0,105
Blanco Fortificado 5	0,0309	0,108
Blanco Fortificado 6	0,0298	0,097
Blanco Fortificado 7	0,0301	0,100
Blanco Fortificado 8	0,0309	0,108
Blanco Fortificado 9	0,0308	0,107
Blanco Fortificado 10	0,0301	0,100

Coconcentración promedio (mg/L)	0,103
Desv. estándar (s)	0,0044
%CV	4,26
% Error relativo	3,30
Número de datos	10
Valor Mínimo	0,097
Valor Máximo	0,108
T de Rechazo de datos (Valor mínimo)	1,35
T de Rechazo de datos (Valor máximo)	1,09
T rechazo al 95%	2,18
LCM estimado (mg/L)	0,037
LCM Calculado (mg/L)	0,103

ANEXO C. límite de cuantificación para Hierro total

Replica	Absorbancia	Concentración (mg/L)
Blanco Fortificado 1	0,0403	0,105
Blanco Fortificado 2	0,0405	0,107
Blanco Fortificado 3	0,0378	0,081
Blanco Fortificado 4	0,0388	0,090
Blanco Fortificado 5	0,0390	0,092
Blanco Fortificado 6	0,0405	0,107
Blanco Fortificado 7	0,0403	0,105
Blanco Fortificado 8	0,0388	0,090
Blanco Fortificado 9	0,0401	0,103
Blanco Fortificado 10	0,0406	0,107

Coconcentración promedio (mg/L)	0,099
Desv. estándar (s)	0,0094
%CV	9,54
% Error relativo	1,43
Número de datos	10
Valor Mínimo	0,081
Valor Máximo	0,107
T de Rechazo de datos (Valor mínimo)	1,90
T de Rechazo de datos (Valor máximo)	0,95
T rechazo al 95%	2,18
LCM estimado (mg/L)	0,017
LCM Calculado (mg/L)	0,099

Límite de cuantificación para Manganeso



Replica	Absorbancia	Concentración (mg/L)
Blanco Fortificado 1	0,0309	0,108
Blanco Fortificado 2	0,0299	0,098
Blanco Fortificado 3	0,0301	0,100
Blanco Fortificado 4	0,0306	0,105
Blanco Fortificado 5	0,0309	0,108
Blanco Fortificado 6	0,0298	0,097
Blanco Fortificado 7	0,0301	0,100
Blanco Fortificado 8	0,0309	0,108
Blanco Fortificado 9	0,0308	0,107
Blanco Fortificado 10	0,0301	0,100

Coconcentración promedio (mg/L)	0,103
Desv. estándar (s)	0,0044

%CV	4,26
% Error relativo	3,30
Número de datos	10
Valor Mínimo	0,097
Valor Máximo	0,108
T de Rechazo de datos (Valor mínimo)	1,35
T de Rechazo de datos (Valor máximo)	1,09
T rechazo al 95%	2,18
LCM estimado (mg/L)	0,037
LCM Calculado (mg/L)	0,103

ANEXO D. datos primarios de validación/verificación de métodos analíticos para Hierro total.

FORMATO DE VALIDACIÓN/VERIFICACION DE MÉTODOS ANALÍTICOS.



ANEXO D

INTERVALO DE TRABAJO

Mensurando:	Hierro Total	Longitud de onda (nm):	248,3
Método:	SM 3111B	Fecha:	
Equipo:		Analista:	

Descripción: Para evaluar el intervalo de trabajo se prepararon 12 réplicas a una concentración de 10 mg/L con una dilución máxima de 20 para ser cuantificada.

Concentración nominal (mg/L) 10

Replica	Absorbancia	Concentracion (mg/L)	Cooncentración promedio (mg/L)	10,0
1	0,0794	9,6	Desv. estándar (s)	0,4170
2	0,0789	9,5	%CV	4,172
3	0,0850	10,7	% Error relativo	0,05
4	0,0799	9,7	Número de datos	10
5	0,0833	10,3	Valor Mínimo	9,5
6	0,0799	9,7	Valor Máximo	10,7
7	0,0798	9,7	T de Rechazo de datos (Valor mínimo)	1,22
8	0,0832	10,3	T de Rechazo de datos (Valor máximo)	1,58
9	0,0830	10,3	T rechazo al 95%	2,18

10	0,0832	10,3
Pendiente: 0,1044 Intercepto: 0,0294		
Conclusión: Se observa que realizando una dilución 20 de una concentración de 10 mg/L se obtiene un %CV de 4,172% y Error relativo de 0,05%, cumpliendo el criterio de aceptación menor a 10%.		

ANEXO D. datos primarios de validación/verificación de métodos analíticos para Manganeso.

FORMATO DE VALIDACIÓN/VERIFICACION DE MÉTODOS ANALÍTICOS.



ANEXO D

INTERVALO DE TRABAJO

Mensurando:	Manganeso	Longitud de onda (nm):	279,5
Método:	SM 3111B	Fecha:	
Equipo:		Analista:	

Descripción: Para evaluar el intervalo de trabajo se prepararon 12 réplicas a una concentración de 10 mg/L con una dilución máxima de 20 para ser cuantificada.

Concentración nominal (mg/L) 10

Replica	Absorbancia	Concentracion (mg/L)	Coconcentración promedio (mg/L)	
1	0,0689	9,6	Desv. estándar (s)	0,0350
2	0,0689	9,6	%CV	0,364
3	0,0694	9,7	% Error relativo	3,76

4	0,0691	9,6	Número de datos	10
5	0,0693	9,7	Valor Mínimo	9,6
6	0,0691	9,6	Valor Máximo	9,7
7	0,0693	9,7	T de Rechazo de datos (Valor mínimo)	1,17
8	0,0689	9,6	T de Rechazo de datos (Valor máximo)	1,62
9	0,0691	9,6	T rechazo al 95%	2,18
10	0,0691	9,6		
Pendiente: 0,1024Intercepto: 0,0198				
Conclusión: Se observa que realizando una dilución 20 de una concentración de 10 mg/L se obtiene un %CV de 0,364% y Error relativo de 3,76%, cumpliendo el criterio de aceptación menor a 10%.				

ANEXO E																	
DATOS PRIMARIOS DE VALIDACIÓN/VERIFICACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS																	
Mensurando <div>Hierro Total</div>				Método <div>SM 3111B</div>				Equipo <div></div>									
Técnica analítica <div></div>				Analista <div>Edilberto Pacheco - Miriam Torres</div>													
Descripción: Se analizó el siguiente grupo de muestras en días diferentes y entre dos analistas para la captura de los datos primarios.																	
#	Replica	Analista	Día	Blanco	E.b (mg/L)	E.m (mg /L)	E.a (mg /L)	Muestra agua Potable (MP)	MP.Ab (mg/L)	MP.Aa (mg/L)	Muestra agua Natural (MN)	MN.Ab (mg/L)	MN.Aa (mg/L)	Agua ResidauI (MR)	MN.Ab (mg/L)	MN.Aa (mg/L)	Estandar de Verificación
				-	0,40	1,50	3,50		0,40	2,00		0,40	2,00		0,40	1,50	2,50
DATOS DE ABSORBANCIA																	
1	1	1		0,0002	0,0676	0,1890	0,3890	0,0301	0,0716	0,2450	0,0699	0,1122	0,2890	0,2490	0,2915	0,4120	0,2888
2	1	1		-0,0002	0,0699	0,1877	0,3899	0,0300	0,0710	0,2432	0,0701	0,1132	0,2891	0,2491	0,2921	0,4118	0,2890
3	2	1		0,0001	0,0675	0,1871	0,3901	0,0299	0,0715	0,2398	0,0699	0,1124	0,2887	0,2489	0,2922	0,4119	0,2893
4	2	1		-0,0001	0,0675	0,1878	0,3898	0,0303	0,0713	0,2401	0,0701	0,1130	0,2889	0,2491	0,2917	0,4121	0,2891
1	1	2		0,0002	0,0680	0,1880	0,3906	0,0301	0,0710	0,2443	0,0701	0,1125	0,2891	0,2490	0,2918	0,4117	0,2890
2	1	2		0,0001	0,0688	0,1891	0,3901	0,0298	0,0709	0,2455	0,0698	0,1121	0,2888	0,2491	0,2918	0,4115	0,2888
3	2	2		-0,0002	0,0678	0,1893	0,3898	0,0303	0,0713	0,2443	0,0701	0,1130	0,2887	0,2491	0,2918	0,4123	0,2887
4	2	2		0,0001	0,0690	0,1877	0,3887	0,0301	0,0713	0,2416	0,0701	0,1121	0,2886	0,2489	0,2915	0,4121	0,2890
1	1	3		0,0002	0,0701	0,1875	0,3898	0,0300	0,0710	0,2399	0,0698	0,1122	0,2890	0,2490	0,2920	0,4121	0,2891
2	1	3		0,0003	0,0695	0,1877	0,3904	0,0304	0,0711	0,2401	0,0704	0,1132	0,2891	0,2491	0,2920	0,4121	0,2893
3	2	3		-0,0001	0,0701	0,1876	0,3891	0,0301	0,0715	0,2434	0,0703	0,1132	0,2891	0,2491	0,2921	0,4118	0,2888
4	2	3		0,0001	0,0689	0,1877	0,3899	0,0303	0,0716	0,2421	0,0701	0,1132	0,2887	0,2491	0,2918	0,4119	0,2887
Pendiente: <div>0,1044</div>				Intercepto: <div>0,0294</div>													
DATOS DE CONCENTRACIÓN																	
1	1	1		-0,279	0,366	1,529	3,444	0,007	0,404	2,065	0,388	0,793	2,486	2,103	2,510	3,664	2,484
2	1	1		-0,283	0,388	1,516	3,453	0,006	0,399	2,048	0,390	0,803	2,487	2,104	2,516	3,662	2,486
3	2	1		-0,280	0,365	1,511	3,455	0,005	0,403	2,015	0,388	0,795	2,484	2,102	2,517	3,663	2,489
4	2	1		-0,282	0,365	1,517	3,452	0,009	0,401	2,018	0,390	0,801	2,485	2,104	2,512	3,665	2,487
1	1	2		-0,279	0,370	1,519	3,459	0,007	0,399	2,058	0,390	0,796	2,487	2,103	2,513	3,661	2,486
2	1	2		-0,280	0,378	1,530	3,455	0,004	0,398	2,070	0,387	0,792	2,484	2,104	2,513	3,660	2,484
3	2	2		-0,283	0,368	1,532	3,452	0,009	0,401	2,058	0,390	0,801	2,484	2,104	2,513	3,667	2,484
4	2	2		-0,280	0,379	1,516	3,441	0,007	0,401	2,032	0,390	0,792	2,483	2,102	2,510	3,665	2,486
1	1	3		-0,279	0,390	1,514	3,452	0,006	0,399	2,016	0,387	0,793	2,486	2,103	2,515	3,665	2,487
2	1	3		-0,278	0,384	1,516	3,458	0,010	0,400	2,018	0,393	0,803	2,487	2,104	2,515	3,665	2,489
3	2	3		-0,282	0,390	1,515	3,445	0,007	0,403	2,050	0,392	0,803	2,487	2,104	2,516	3,662	2,484
4	2	3		-0,280	0,379	1,516	3,453	0,009	0,404	2,037	0,390	0,803	2,484	2,104	2,513	3,663	2,484
Promedio				-0,281	0,377	1,519	3,451	0,007	0,401	2,041	0,390	0,798	2,485	2,104	2,514	3,664	2,486
Desv. Estándar (s)				0,0016	0,0098	0,0068	0,0054	0,0017	0,0024	0,0203	0,0018	0,0046	0,0018	0,0008	0,0022	0,0021	0,0020
Número de datos				12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Valor Mínimo				-0,283	0,365	1,511	3,441	0,004	0,398	2,015	0,387	0,792	2,483	2,102	2,510	3,660	2,484
Valor Máximo				-0,278	0,390	1,532	3,459	0,010	0,404	2,070	0,393	0,803	2,487	2,104	2,517	3,667	2,489
Rango				0,005	0,025	0,021	0,018	0,006	0,007	0,055	0,006	0,011	0,005	0,002	0,007	0,008	0,006
T de rechazo de datos (valor mínimo)				-	1,20	1,29	1,88	1,76	1,41	1,24	1,41	1,23	1,57	1,79	1,58	2,01	1,27
T de rechazo de datos (valor máximo)				-	1,34	1,81	1,47	1,57	1,35	1,44	1,87	1,06	1,05	0,74	1,50	1,63	1,58
T rechazo al 95%				2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29
	Blanco	Blanco de método					Conclusiones: Se evaluaron los datos obtenidos mediante la prueba de Grubbs para rechazo de datos atipicos. Se observa que los T calculados, tanto como para el valor minimo como maximo son menores al valor T critico de 2,29, por lo que no se rechaza ningún dato.										
	E.b	Estándar de concentración baja															
	E.m	Estándar de concentración media															
	E.a	Estándar de concentración alta															
	MP	Muestra de agua potable															
	MP.Ab	Muestra de agua potable con adición baja															
	MP.Aa	Muestra de agua potable con adición alta															
	MN	Muestra de agua natural															
	MN.Ab	Muestra de agua natural con adición baja															
	MN.Aa	Muestra de agua natural con adición alta															

MR	Muestra de agua residual
MR.Ab	Muestra de agua residual con adición baja
MR.Aa	Muestra de agua residual con adición alta

ANEXO E. Datos primarios de validación/verificación de métodos analíticos para Manganeseo

ANEXO E

DATOS PRIMARIOS DE VALIDACIÓN/VERIFICACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

MensurandoManganeseo Total

MétodoSM 3111B

Equipo

Técnica analítica

AnalistaEdilberto Pacheco - Miriam Torres

Descripción:

Se analizó el siguiente grupo de muestras en días diferentes y entre dos analistas para la captura de los datos primarios.

#	Replica	Analista	Dia	Blanco	E.b (mg/L)	E.m (mg /L)	E.a (mg /L)	Muestra agua Potable (MP)	MP.Ab (mg/L)	MP.Aa (mg/L)	Muestra agua Natural (MN)	MN.Ab (mg/L)	MN.Aa (mg/L)	Agua Residaul (MR)	MN.Ab (mg/L)	MN.Aa (mg/L)	Estandar de Verificación
				-	0,40	1,50	3,50		0,40	2,00		0,40	2,00		0,40	2,00	2,50
DATOS DE ABSORBANCIA																	
1	1	1		-0,0003	0,0614	0,1804	0,3790	0,0209	0,0579	0,2321	0,0376	0,0795	0,2029	0,0370	0,0790	0,2434	0,2567
2	1	1		-0,0004	0,0618	0,1789	0,3787	0,0211	0,0583	0,2318	0,0380	0,0794	0,2033	0,0368	0,0794	0,2450	0,2578
3	2	1		0,0001	0,0618	0,1793	0,3793	0,0214	0,0580	0,2310	0,0383	0,0795	0,2031	0,0387	0,0790	0,2454	0,2570
4	2	1		0,0004	0,0608	0,1803	0,3786	0,0215	0,0581	0,2318	0,0377	0,0799	0,2032	0,0373	0,0790	0,2439	0,2573
1	1	2		-0,0004	0,0607	0,1800	0,3793	0,0213	0,0581	0,2320	0,0378	0,0803	0,2028	0,0375	0,0793	0,2445	0,2568
2	1	2		0,0002	0,0610	0,1797	0,3788	0,0209	0,0579	0,2317	0,0380	0,0799	0,2033	0,0377	0,0794	0,2437	0,2571
3	2	2		0,0004	0,0617	0,1790	0,3790	0,0208	0,0583	0,2317	0,0377	0,0787	0,2034	0,0380	0,0792	0,2440	0,2568
4	2	2		0,0005	0,0615	0,1804	0,3790	0,0211	0,0580	0,2310	0,0378	0,0804	0,2031	0,0375	0,0793	0,2438	0,2573
1	1	3		0,0002	0,0609	0,1799	0,3792	0,0213	0,0583	0,2309	0,0380	0,0803	0,2033	0,0376	0,0792	0,2437	0,2574
2	1	3		0,0003	0,0609	0,1789	0,3786	0,0215	0,0581	0,2319	0,0383	0,0795	0,2033	0,0377	0,0794	0,2438	0,2569
3	2	3		-0,0003	0,0618	0,1791	0,3785	0,0211	0,0581	0,2311	0,0381	0,0794	0,2028	0,0378	0,0789	0,2439	0,2573
4	2	3		-0,0004	0,0617	0,1803	0,3792	0,0207	0,0581	0,2318	0,0375	0,0803	0,2030	0,0379	0,0793	0,2443	0,2567
Pendiente: 0,1024Intercepto: 0,0198																	
DATOS DE CONCENTRACIÓN																	
1	1	1		-0,197	0,406	1,568	3,507	0,010	0,372	2,073	0,174	0,583	1,788	0,168	0,578	2,183	2,313
2	1	1		-0,198	0,410	1,553	3,504	0,012	0,376	2,070	0,177	0,582	1,792	0,166	0,582	2,199	2,324
3	2	1		-0,193	0,410	1,557	3,510	0,015	0,373	2,062	0,180	0,583	1,790	0,184	0,578	2,203	2,316
4	2	1		-0,190	0,400	1,567	3,503	0,016	0,374	2,070	0,174	0,587	1,791	0,171	0,578	2,188	2,319
1	1	2		-0,198	0,399	1,564	3,510	0,014	0,374	2,072	0,175	0,590	1,787	0,173	0,581	2,194	2,314
2	1	2		-0,192	0,402	1,561	3,505	0,010	0,372	2,069	0,177	0,587	1,792	0,174	0,582	2,186	2,317
3	2	2		-0,190	0,409	1,554	3,507	0,009	0,376	2,069	0,174	0,575	1,793	0,177	0,580	2,189	2,314
4	2	2		-0,189	0,407	1,568	3,507	0,012	0,373	2,062	0,175	0,591	1,790	0,173	0,581	2,187	2,319
1	1	3		-0,192	0,401	1,563	3,509	0,014	0,376	2,061	0,177	0,590	1,792	0,174	0,580	2,186	2,320
2	1	3		-0,191	0,401	1,553	3,503	0,016	0,374	2,071	0,180	0,583	1,792	0,174	0,582	2,187	2,315
3	2	3		-0,197	0,410	1,555	3,502	0,012	0,374	2,063	0,178	0,582	1,787	0,175	0,577	2,188	2,319
4	2	3		-0,198	0,409	1,567	3,509	0,008	0,374	2,070	0,173	0,590	1,789	0,176	0,581	2,192	2,313
Promedio				-0,193	0,405	1,561	3,507	0,013	0,374	2,068	0,176	0,585	1,790	0,174	0,580	2,190	2,317
Desv. Estándar (s)				0,0035	0,0043	0,0060	0,0028	0,0026	0,0014	0,0043	0,0025	0,0050	0,0020	0,0048	0,0018	0,0057	0,0033
Número de datos				12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Valor Mínimo				-0,198	0,399	1,553	3,502	0,008	0,372	2,061	0,173	0,575	1,787	0,166	0,577	2,183	2,313
Valor Máximo				-0,189	0,410	1,568	3,510	0,016	0,376	2,073	0,180	0,591	1,793	0,184	0,582	2,203	2,324
Rango				0,009	0,011	0,015	0,008	0,008	0,004	0,012	0,008	0,017	0,006	0,019	0,005	0,020	0,011
T de rechazo de datos (valor mínimo)				-	1,44	1,28	1,51	1,60	1,41	1,53	1,54	2,06	1,55	1,69	1,66	1,22	1,16
T de rechazo de datos (valor máximo)				-	1,06	1,17	1,28	1,35	1,41	1,22	1,54	1,25	1,31	2,20	1,11	2,19	2,10
T rechazo al 95%				2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29

MR	Muestra de agua residual
MR.Ab	Muestra de agua residual con adición baja
MR.Aa	Muestra de agua residual con adición alta

ANEXO F. Datos primarios de validación/verificación de métodos analíticos para Hierro total.

ANEXO F																	
EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD																	
Mensurando	Hierro Total						Técnica analítica										
Método	SM 3111B						Equipo										
Analista	Edilberto Pacheco- Miriam Torres						Fecha										
Descripción: La exactitud fue evaluada a través de la veracidad y precisión. La veracidad se evaluó en términos de % error relativo en blancos fortificados y % de recuperación en muestras reales fortificadas. La precisión se evaluó en condiciones de repetibilidad y precisión intermedia (variación de días y analistas).																	
Concentración (mg/L)	Matriz	Dia	Resultados				N°de réplicas	Veracidad						Precisión			
			Analista 1 (A1)		Analista 2 (A2)			Promedio		%Error relativo		%Recuperación		Repetibilidad		Precisión intermedia	
								A1	A2	A1	A2	A1	A2	Desviacion estándar de la repetibilidad (sr)	%CV	Desviacion estándar de la precisión intermedia (si)	%CV
0,40	E.b	1	0,366	0,388	0,365	0,365	4	0,379	0,374	5,18	6,41	-	-	0,0080	2,12	0,0089	2,35
		2	0,370	0,378	0,368	0,379	4										
		3	0,390	0,384	0,390	0,379	4										
1,50	E.m	1	1,529	1,516	1,511	1,517	4	1,521	1,518	1,38	1,19	-	-	0,0062	0,41	0,0065	0,43
		2	1,519	1,530	1,532	1,516	4										
		3	1,514	1,516	1,515	1,516	4										
3,50	E.a	1	3,444	3,453	3,455	3,452	4	3,453	3,450	1,33	1,44	-	-	0,0062	0,18	0,0065	0,19
		2	3,459	3,455	3,452	3,441	4										
		3	3,452	3,458	3,445	3,453	4										
-	MP	1	0,007	0,006	0,005	0,009	4	0,007	0,008	-	-	-	-	0,0000	0,00	0,0000	0,00
		2	0,007	0,004	0,009	0,007	4										
		3	0,006	0,010	0,007	0,009	4										
0,40	MP.Ab	1	0,404	0,399	0,403	0,401	4	0,400	0,403	-	-	98	99	0,0080	1,99	0,0089	2,21
		2	0,399	0,398	0,401	0,401	4										
		3	0,399	0,400	0,403	0,404	4										
2,00	MP.Aa	1	2,065	2,048	2,015	2,018	4	2,046	2,035	-	-	102,0	101,4	0,0062	0,31	0,0065	0,32
		2	2,058	2,070	2,058	2,032	4										
		3	2,016	2,018	2,050	2,037	4										
-	MN	1	0,388	0,390	0,388	0,390	4	0,389	0,390	-	-	-	-	0,0060	1,53	0,0057	1,47
		2	0,390	0,387	0,390	0,390	4										
		3	0,387	0,393	0,392	0,390	4										
0,40	MN.Ab	1	0,793	0,803	0,795	0,801	4	0,797	0,799	-	-	102	102	0,0018	0,23	0,0018	0,22
		2	0,796	0,792	0,801	0,792	4										
		3	0,793	0,803	0,803	0,803	4										
2,00	MN.Aa	1	2,486	2,487	2,484	2,485	4	2,487	2,484	-	-	104,9	104,7	0,0045	0,18	0,0045	0,18
		2	2,487	2,484	2,484	2,483	4										
		3	2,486	2,487	2,487	2,484	4										
-	MR	1	2,103	2,104	2,102	2,104	4	2,104	2,104	-	-	-	-	0,0018	0,09	0,0018	0,09
		2	2,103	2,104	2,104	2,102	4										
		3	2,103	2,104	2,104	2,104	4										
0,40	MR.Ab	1	2,510	2,516	2,517	2,512	4	2,514	2,514	-	-	103	103	0,0008	0,03	0,0008	0,03
		2	2,513	2,513	2,513	2,510	4										
		3	2,515	2,515	2,516	2,513	4										
1,50	MR.Aa	1	3,664	3,662	3,663	3,665	4	3,663	3,665	-	-	104	104	0,0021	0,06	0,0021	0,06

2,50	Estandar de verificación	2	3,661	3,660	3,667	3,665	4	2,486	2,486	0,54	0,57	-	-	0,0021	0,08	0,0021	0,08
		3	3,665	3,665	3,662	3,663	4										
		1	2,484	2,486	2,489	2,487	4										
		2	2,486	2,484	2,484	2,486	4										
		3	2,487	2,489	2,484	2,484	4										

ANEXO F. Datos primarios de validación/verificación de métodos analíticos para Hierro total.

ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)							
TABLA ANOVA DE UN FACTOR							
Matriz	Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	p-valor	Valor crítico para F
E.b	Entre grupos	4,85E-04	2	0,00024237	3,81	0,063	4,26
	Dentro de los grupos	5,72E-04	9	0,00006357			
	Total	1,06E-03	11				
E.m	Entre grupos	1,56E-04	2	0,00007804	2,01	0,190	4,26
	Dentro de los grupos	3,50E-04	9	0,00003888			
	Total	5,06E-04	11				
E.a	Entre grupos	2,45E-06	2	0,00000122	0,03	0,966	4,26
	Dentro de los grupos	3,21E-04	9	0,00003567			
	Total	3,23E-04	11				
MP	Entre grupos	3,82E-06	2	0,00000191	0,60	0,572	4,26
	Dentro de los grupos	2,89E-05	9	0,00000321			
	Total	3,27E-05	11				
MP.Ab	Entre grupos	1,02E-05	2	0,00000512	0,84	0,463	4,26
	Dentro de los grupos	5,48E-05	9	0,00000609			
	Total	6,50E-05	11				
MP.Aa	Entre grupos	1,29E-03	2	0,00064417	1,78	0,223	4,26
	Dentro de los grupos	3,25E-03	9	0,00036160			
	Total	4,54E-03	11				
MN	Entre grupos	4,74E-06	2	0,00000237	0,73	0,507	4,26
	Dentro de los grupos	2,91E-05	9	0,00000324			
	Total	3,39E-05	11				
MN.Ab	Entre grupos	5,06E-05	2	0,00002530	1,26	0,330	4,26
	Dentro de los grupos	1,81E-04	9	0,00002015			
	Total	2,32E-04	11				
MN.Aa	Entre grupos	5,96E-06	2	0,00000298	0,87	0,450	4,26
	Dentro de los grupos	3,07E-05	9	0,00000341			
	Total	3,67E-05	11				
MR	Entre grupos	6,11E-07	2	0,00000031	0,48	0,634	4,26
	Dentro de los grupos	5,73E-06	9	0,00000064			
	Total	6,34E-06	11				
MR.Ab	Entre grupos	1,16E-05	2	0,00000581	1,29	0,322	4,26
	Dentro de los grupos	4,06E-05	9	0,00000451			
	Total	5,22E-05	11				
MR.Aa	Entre grupos	1,07E-06	2	0,00000054	0,10	0,905	4,26
	Dentro de los grupos	4,75E-05	9	0,00000527			
	Total	4,85E-05	11				
Estandar de verificación	Entre grupos	5,66E-06	2	0,00000283	0,65	0,544	4,26
	Dentro de los grupos	3,90E-05	9	0,00000433			
	Total	4,46E-05	11				
Conclusiones: El método se considera exacto, ya que la veracidad expresada como %Error relativo es menor a 10% y como %Recuperación entre 80-110%, y la precisión expresada como %CV es tambien menor a 10%, tanto en condiciones de repetibilidad como precisión							

intermedia.

ANEXO F. Datos primarios de validación/verificación de métodos analíticos para Manganeso



ANEXO F																	
EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD																	
Mensurando	Manganeso Total						Técnica analítica										
Método	SM 3111B						Equipo										
Analista	Edilberto Pacheco- Miriam Torres						Fecha										
Descripción: La exactitud fue evaluada a través de la veracidad y precisión. La veracidad se evaluó en términos de % error relativo en blancos fortificados y % de recuperación en muestras reales fortificadas. La precisión se evaluó en condiciones de repetibilidad y precisión intermedia (variación de días y analistas).																	
Concentración (mg/L)	Matriz	Dia	Resultados				N°de réplicas	Veracidad						Precisión			
								Promedio		%Error relativo		%Recuperación		Repetibilidad		Precisión intermedia	
			Analista 1	(A1)	Analista 2	(A2)		A1	A2	A1	A2	A1	A2	Desviacion estándar de la repetibilidad (sr)	%CV	Desviacion estándar de la precisión intermedia (si)	%CV
0,40	E.b	1	0,4059	0,4098	0,4098	0,4001	4	0,403	0,407	0,79	1,84	-	-	0,0046	1,14	0,0045	1,11
		2	0,3991	0,4020	0,4088	0,4069	4										
		3	0,4010	0,4010	0,4098	0,4088	4										
1,50	E.m	1	1,5679	1,5533	1,5572	1,5670	4	1,560	1,561	4,03	4,10	-	-	0,0065	0,42	0,0063	0,40
		2	1,5640	1,5611	1,5543	1,5679	4										
		3	1,5631	1,5533	1,5553	1,5670	4										
3,50	E.a	1	3,5073	3,5043	3,5102	3,5034	4	3,507	3,507	0,19	0,19	-	-	0,0065	0,19	0,0063	0,18
		2	3,5102	3,5053	3,5073	3,5073	4										
		3	3,5092	3,5034	3,5024	3,5092	4										
-	MP	1	0,0104	0,0124	0,0153	0,0163	4	0,013	0,012	-	-	-	-	0,0000	0,00	0,0000	0,00
		2	0,0143	0,0104	0,0095	0,0124	4										
		3	0,0143	0,0163	0,0124	0,0085	4										
0,40	MP.Ab	1	0,3717	0,3756	0,3727	0,3737	4	0,374	0,374	-	-	90	90	0,0046	1,24	0,0045	1,20
		2	0,3737	0,3717	0,3756	0,3727	4										
		3	0,3756	0,3737	0,3737	0,3737	4										
2,00	MP.Aa	1	2,0728	2,0699	2,0621	2,0699	4	2,069	2,066	-	-	102,8	102,7	0,0065	0,32	0,0063	0,30
		2	2,0718	2,0689	2,0689	2,0621	4										
		3	2,0611	2,0708	2,0630	2,0699	4										
-	MN	1	0,1735	0,1774	0,1803	0,1745	4	0,177	0,176	-	-	-	-	0,0030	1,71	0,0029	1,65
		2	0,1755	0,1774	0,1745	0,1755	4										
		3	0,1774	0,1803	0,1784	0,1725	4										
0,40	MN.Ab	1	0,5827	0,5817	0,5827	0,5866	4	0,586	0,585	-	-	102	102	0,0027	0,46	0,0026	0,45
		2	0,5905	0,5866	0,5748	0,5914	4										
		3	0,5905	0,5827	0,5817	0,5905	4										
2,00	MN.Aa	1	1,7877	1,7916	1,7896	1,7906	4	1,790	1,790	-	-	80,7	80,7	0,0054	0,30	0,0052	0,29
		2	1,7867	1,7916	1,7925	1,7896	4										
		3	1,7916	1,7916	1,7867	1,7886	4										
-	MR	1	0,1676	0,1657	0,1842	0,1706	4	0,171	0,176	-	-	-	-	0,0022	1,29	0,0022	1,24
		2	0,1725	0,1745	0,1774	0,1725	4										

		3	0,1735	0,1745	0,1755	0,1764	4										
0,40	MR.Ab	1	0,5778	0,5817	0,5778	0,5778	4	0,581	0,579	-	-	102	101	0,0051	0,87	0,0049	0,85
		2	0,5807	0,5817	0,5797	0,5807	4										
		3	0,5797	0,5817	0,5768	0,5807	4										
2,00	MR.Aa	1	2,1831	2,1988	2,2027	2,1880	4	2,189	2,191	-	-	101	101	0,0017	0,08	0,0017	0,08
		2	2,1939	2,1861	2,1890	2,1870	4										
		3	2,1861	2,1870	2,1880	2,1919	4										
2,50	Estandar de verificación	1	2,3130	2,3238	2,3159	2,3189	4	2,317	2,317	7,32	7,34	-	-	0,0035	0,15	0,0034	0,15
		2	2,3140	2,3169	2,3140	2,3189	4										
		3	2,3199	2,3150	2,3189	2,3130	4										

ANEXO F. Datos primarios de validación/verificación de métodos analíticos para Manganeso

ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)							
TABLA ANOVA DE UN FACTOR							
Matriz	Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	p-valor	Valor crítico para F
E.b	Entre grupos	9,69E-06	2	0,00000485	0,23	0,802	4,26
	Dentro de los grupos	1,93E-04	9	0,00002145			
	Total	2,03E-04	11				
E.m	Entre grupos	1,06E-05	2	0,00000532	0,13	0,884	4,26
	Dentro de los grupos	3,82E-04	9	0,00004243			
	Total	3,93E-04	11				
E.a	Entre grupos	4,93E-06	2	0,00000246	0,27	0,768	4,26
	Dentro de los grupos	8,15E-05	9	0,00000906			
	Total	8,65E-05	11				
MP	Entre grupos	7,79E-06	2	0,00000389	0,51	0,619	4,26
	Dentro de los grupos	6,91E-05	9	0,00000768			
	Total	7,69E-05	11				
MP.Ab	Entre grupos	1,43E-06	2	0,00000072	0,33	0,728	4,26
	Dentro de los grupos	1,95E-05	9	0,00000217			
	Total	2,10E-05	11				
MP.Aa	Entre grupos	1,26E-05	2	0,00000628	0,30	0,746	4,26
	Dentro de los grupos	1,86E-04	9	0,00002071			
	Total	1,99E-04	11				
MN	Entre grupos	4,29E-06	2	0,00000215	0,29	0,754	4,26
	Dentro de los grupos	6,63E-05	9	0,00000736			
	Total	7,06E-05	11				
MN.Ab	Entre grupos	1,97E-05	2	0,00000985	0,34	0,718	4,26
	Dentro de los grupos	2,58E-04	9	0,00002863			
	Total	2,77E-04	11				
MN.Aa	Entre grupos	4,77E-07	2	0,00000024	0,05	0,954	4,26
	Dentro de los grupos	4,55E-05	9	0,00000506			
	Total	4,60E-05	11				
MR	Entre grupos	1,86E-05	2	0,00000930	0,36	0,706	4,26
	Dentro de los grupos	2,31E-04	9	0,00002572			
	Total	2,50E-04	11				
MR.Ab	Entre grupos	7,63E-06	2	0,00000381	1,29	0,323	4,26
	Dentro de los grupos	2,67E-05	9	0,00000297			
	Total	3,43E-05	11				
MR.Aa	Entre grupos	5,55E-05	2	0,00002773	0,82	0,471	4,26
	Dentro de los grupos	3,05E-04	9	0,00003385			
	Total	3,60E-04	11				
Estandar de verificación	Entre grupos	7,79E-06	2	0,00000389	0,31	0,738	4,26
	Dentro de los grupos	1,11E-04	9	0,00001237			
	Total	1,19E-04	11				
Conclusiones: El método se considera exacto, ya que la veracidad expresada como %Error relativo es menor a 10% y como %Recuperación entre 70-130%, y la precisión expresada como %CV es tambien menor a 10%, tanto en condiciones de repetibilidad como precisión intermedia.							

ANEXO G. Incertidumbre para Hierro total

<div><div></div><div></div></div>					LECTURAS	
DESCRIPCIÓN	SÍMBOLO	EXPRESIÓN	UNIDAD	VALOR	Nº	Absorbancia
Concentración del Analito	C ₀	($\bar{y}_0 - a$) / b	mg/L	3,109		$y_{obs\ i}$
Volumen Final Aforo	V		mL	100	1	0,3548
Volumen Alícuota Inicial	A		mL	1	2	0,3550
Ecuación asociada a la medición		C ₀ V/ A	mg/L	310,9224	3	0,3523
					\bar{y}_0	0,3540

DETERMINACIÓN DE LAS INCERTIDUMBRES

DESCRIPCIÓN	SÍMBOLO	EXPRESIÓN	UNIDAD	VALOR
Curva de Calibración				
Nº réplicas de cada punto	m			3
Nº puntos de la curva	p			5
Nº total de mediciones	n			15
Desviación estándar de las lecturas	S	$\text{Raiz}((y_i - y_{\text{est}})^2/(n - 2))$	Absorbancia	0,0047
Pendiente de la curva de calibración	B		Absorbancia/(mg/L)	0,104
Media lecturas del equipo	\bar{y}_0		Absorbancia	0,354
Concentración del analito	C ₀		mg/L	3,109
Promedio lecturas de la curva calibración	\bar{y}		Absorbancia	0,240
Desviación estándar residual de las lecturas	S _{xx}	$B^2 \sum (x_i - \bar{x})^2$	Absorbancia	0,314
Incert. Std. asociada a curva de calibración	$\mu_{\text{curva st}}$	$S/B \text{ Raiz}(1/m + 1/n + (\bar{y}_0 - \bar{y})^2/S_{xx})$	mg/L	0,0300

Medición de Volumen Final de Aforo

Incert. especificada por el fabricante	μ_{fabrica}		mL	0,1000
Factor de cobertura	k	distribución Student		2,00
Tolerancia del matraz	tol.matraz	μ_{fabrica} / k	mL	0,0500
Incert. tolerancia del matraz	$\mu_{\text{tol.matraz}}$	tol. Matraz / Raiz(3)	mL	0,0289
Incert. repetibilidad de la medición	$\mu_{\text{repet.medic.}}$		mL	0,0000
Coefficiente dilatación del agua	α			0,00021
Máx. diferencia temperatura admisible	ΔT		°C	1,33
Volumen Final Aforo	v		mL	100,0
Factor de cobertura	k			2,00
Incert. diferencia de temperatura	μ_{difT°	$v \Delta T \alpha / k$	mL	0,0140
Incert. Std. asociada a medición del volumen	$\mu_{\text{vol.final st}}$	$\text{Raiz}(\mu_{\text{tol.matraz}}^2 + \mu_{\text{repet.medic.}}^2 + \mu_{\text{dif.T}^\circ}^2)$	mL	0,0321

Medición de Volumen Pipeta inicial

Incert. especificada por el fabricante	μ_{fabrica}		mL	0,0060
Factor de cobertura	k	distribución Student		2,0000

Tolerancia de pipeta	tol.pipeta	$\mu_{fabrica} / k$	mL	0,0030
Incert. tolerancia de pipeta	$\mu_{tol.pipeta}$	tol. Pipeta/ Raiz(3)	mL	0,0017
Incert. repetibilidad de la medición	$\mu_{repet.medic.}$		mL	0,0000
Coeficiente dilatación del agua	α			0,00021
Máx. diferencia temperatura admisible	ΔT		°C	1,33
Volumen Probeta Inicial	v		mL	1
Factor de cobertura	k			2,00
Incert. diferencia de temperatura	$\mu_{diffT^{\circ}}$	$v \Delta T \alpha / k$	mL	0,0001

Incert. Std. asociada a medición de Pipeta inicial	$\mu_{prob.inicial\ st}$	$Raiz(\mu_{repet.medic.}^2 + \mu_{diffT^{\circ}}^2)$	mL	0,000141
--	--------------------------	--	----	----------

Incertidumbre Expandida

Incert. relat. asociada a curva de calibración	μ_{curva}	$\mu_{curva\ st} / C_0$		0,00966
Incert. relat. asociada a medición del vol.final aforo	μ_{vol}	$\mu_{vol\ st} / V$		0,00032
Incert. relat. asociada a medición de probeta inicial	μ_{prob}	$\mu_{prob\ st} / A$		0,00002
Factor de cobertura	k			2
Incertidumbre Expandida	$\mu_{expandida}$	$Raiz(\mu_{curva}^2 + \mu_{vol}^2 + \mu_{prob}^2)$		0,00967
Incertidumbre	μ			1,93%

HOJA DE CÁLCULO DE KRAGTEN

Cálculo de la incertidumbre expandida a partir de las incertidumbres estándares de cada variable

			C mg/L	V (aforo) mL	V(Pipeta) ml	
Valor			3,109	100	1	DATOS
Incert. Std.			0,030036	0,032063	0,000141	
C	mg/L	3,109	3,139260	3,109224	3,109224	CÁLCULOS
V (aforo)	mL	100	100,00	100,03	100,00	
V(Pipeta)	ml	25	1,0000	1,0000	1,0001	
Concentración	mg/L	12,44	313,926	311,022	310,878	
u(y,Xi)			301,489	298,585	298,442	
U2 y,u2(y,Xi)		269116,216	90895,709	89153,143	89067,365	
Incertidumbre	μ	518,764				RESUL- TADOS
factor cobertura	k	2,00				
Inc. Expandida	U	1037,5282				
RU	%	8342,34				

Incertidumbre para Manganeso

CONCENTRACIÓN DEL ANALITO

DESCRIPCIÓN	SÍMBOLO	EXPRESIÓN	UNIDAD	VALOR
Concentración del Analito	C ₀	($\bar{y}_0 - a$) / b	mg/L	2,986
Volumen Final Aforo	V		mL	100
Volumen Alícuota Inicial	A		mL	1
Ecuación asociada a la medición		C ₀ V/ A	mg/L	298,5822

LECTURAS

Nº	Absorbancia
	$y_{obs\ i}$
1	0,3227
2	0,3241
3	0,3300
\bar{y}_0	0,3256

DETERMINACIÓN DE LAS INCERTIDUMBRES

DESCRIPCIÓN	SÍMBOLO	EXPRESIÓN	UNIDAD	VALOR
Curva de Calibración				
Nº réplicas de cada punto	m			3
Nº puntos de la curva	p			5
Nº total de mediciones	n			15
Desviación estándar de las lecturas	S	$Raiz((y_i - y_{est})^2/(n - 2))$	Absorbancia	0,0027
Pendiente de la curva de calibración	B		Absorbancia/(mg/L)	0,102
Media lecturas del equipo	\bar{y}_0		Absorbancia	0,326
Concentración del analito	C ₀		mg/L	2,986
Promedio lecturas de la curva calibración	\bar{y}		Absorbancia	0,227
Desviación estándar residual de las lecturas	S _{xx}	$B^2 \sum (x_i - \bar{x})^2$	Absorbancia	0,302
Incert. Std. asociada a curva de calibración	$\mu_{curva\ st}$	S/B $Raiz(1/m + 1/n + (\bar{y}_0 - \bar{y})^2/S_{xx})$	mg/L	0,0171

Medición de Volumen Final de Aforo

Incert. especificada por el fabricante	μ_{fabrica}		mL	0,1000
Factor de cobertura	k	distribución Student		2,00
Tolerancia del matraz	tol.matraz	μ_{fabrica} / k	mL	0,0500
Incert. tolerancia del matraz	$\mu_{\text{tol.matraz}}$	tol. Matraz / Raiz(3)	mL	0,0289
Incert. repetibilidad de la medición	$\mu_{\text{repet.medic.}}$		mL	0,0000
Coeficiente dilatación del agua	α			0,00021
Máx. diferencia temperatura admisible	ΔT		°C	1,33
Volumen Final Aforo	v		mL	100,0
Factor de cobertura	k			2,00
Incert. diferencia de temperatura	$\mu_{\text{dif.T}^{\circ}}$	$v \Delta T \alpha / k$	mL	0,0140
Incert. Std. asociada a medición del volumen	$\mu_{\text{vol.final st}}$	$\text{Raiz}(\mu_{\text{tol.matraz}}^2 + \mu_{\text{repet.medic.}}^2 + \mu_{\text{dif.T}^{\circ}}^2)$	mL	0,0321

Medición de Volumen Pipeta inicial

Incert. especificada por el fabricante	μ_{fabrica}		mL	0,0060
Factor de cobertura	k	distribución Student		2,0000
Tolerancia de pipeta	tol.pipeta	μ_{fabrica} / k	mL	0,0030
Incert. tolerancia de pipeta	$\mu_{\text{tol.pipeta}}$	tol. Pipeta/ Raiz(3)	mL	0,0017
Incert. repetibilidad de la medición	$\mu_{\text{repet.medic.}}$		mL	0,0000
Coeficiente dilatación del agua	α			0,00021
Máx. diferencia temperatura admisible	ΔT		°C	1,33
Volumen Probeta Inicial	v		mL	1
Factor de cobertura	k			2,00
Incert. diferencia de temperatura	$\mu_{\text{dif.T}^{\circ}}$	$v \Delta T \alpha / k$	mL	0,0001
Incert. Std. asociada a medición de Pipeta inicial	$\mu_{\text{prob.inicial st}}$	$\text{Raiz}(\mu_{\text{repet.medic.}}^2 + \mu_{\text{dif.T}^{\circ}}^2)$	mL	0,000141

Incertidumbre Expandida

Incert. relat. asociada a curva de calibración	μ_{curva}	$\mu_{\text{curva st}} / C_0$	0,00574
Incert. relat. asociada a medición del vol.final aforo	μ_{vol}	$\mu_{\text{vol st}} / V$	0,00032
Incert. relat. asociada a medición de probeta inicial	μ_{prob}	$\mu_{\text{prob st}} / A$	0,00002
Factor de cobertura	k		2
Incertidumbre Expandida	$\mu_{\text{expandida}}$	$\text{Raiz}(\mu_{\text{curva}}^2 + \mu_{\text{vol}}^2 + \mu_{\text{prob}}^2)$	0,00575
Incertidumbre	μ		1,15%

HOJA DE CÁLCULO DE KRAGTEN

Cálculo de la incertidumbre expandida a partir de las incertidumbres estándares de cada variable

			C mg/L	V (aforo) mL	V(Pipeta) ml	
Valor			2,986	100	1	DATOS
Incert. Std.			0,017143	0,032063	0,000141	
C	mg/L	2,986	3,002965	2,985822	2,985822	CÁLCULOS
V (aforo)	mL	100	100,00	100,03	100,00	
V(Pipeta)	ml	25	1,0000	1,0000	1,0001	
Concentración	mg/L	11,94	300,296	298,678	298,540	
u(y,Xi)			288,353	286,735	286,597	
U2 y,u2(y,Xi)		247501,944	83147,554	82216,747	82137,643	
Incertidumbre	μ	497,496				RESUL- TADOS
factor cobertura	k	2,00				
Inc. Expandida	U	994,9913				
RU	%	8330,97				

ANEXO HPlan de validación.

PARÁMETRO:	Metales pesados(hierro y manganeso)
MÉTODO:	Espectroscopia de Absorción atómica
UNIDADES:	mg/L

MATRICES DE MUESTRAS:	Agua natural, agua residual ,agua potable
VARIABLES A CUANTIFICAR:	LDI, LDM, exactitud, repetibilidad y reproducibilidad entre equipos, analistas y días, recuperación, lectura directa y proceso de digestión.
MATERIAL DE REFERENCIA:	Soluciones patrón del manganeso y de hierro de 1000 mg/L, que sean MR trazable a NIST o PTB. Alternativamente puede usarse una sal del metal o metal purificado que sea MR trazable a NIST o PTB. Con esta sustancia se prepara la solución concentrada de 1000 mg/L.
ENSAYOS A REALIZAR:	
Observaciones	Para los intervalos de trabajo y línea, tener en cuenta la experiencia previa y el tipo de método a validar. Cada método (según sea absorción o emisión y según el tipo de llama) se debe validar por separado.
LDI	Preparar y leer 10 blancos, previa calibración (leídos en concentración). Calcular la desviación estándar de los blancos, s , y calcular el $LDI = 1,645 s$.
LDM lectura	Preparar un estándar de concentración 5 veces el LDI. Leer 10 alícuotas del estándar, previa calibración (leídos en concentración). Calcular el promedio C_{EB} y la desviación estándar, s . calcular $LDM = \overline{C_{Eb}} + t_{n-1} \times s$.
LDM	Preparar un estándar de concentración = LDM de lectura. Analizar (digerir y leer) 10 alícuotas del estándar, previa calibración (leídos en concentración). Calcular el promedio C_{EB} y la desviación estándar, s . calcular $LDM = \overline{C_{Eb}} + t_{n-1} \times s$.
INTERVALO DE TRABAJO	Preparar y analizar una vez estándares del intervalo de trabajo actual predispuesto en la prevalidación y teniendo en cuenta los resultados de muestras típicas del laboratorio. Graficar absorbancia vs concentración y evaluar visualmente el intervalo lineal aproximado.
INTERVALO LINEAL	Preparar y analizar blanco y seis o más estándares de diferentes concentraciones dentro del intervalo lineal. Graficar absorbancia vs concentración y evaluar visualmente si hay puntos que puedan excluirse de la regresión (tendencia a curvatura en el extremo superior). Si se elimina un punto preparar y analizar un estándar que este en la mitad entre este y el ultimo aceptado. Repetir examen visual, calcular la regresión lineal y graficar la línea recta; debe obtenerse una distribución aleatoria de puntos alrededor de la línea recta.
EXACTITUD	Se prepararon y analizaron por quintuplicado estándares que cubren los tres niveles de concentración: bajo, medio y alto para cada meta (hierro y manganeso), a partir de una solución patrón de 1000 mg/L, durante 3 días distintos.
MATRIZ	Se analizan por quituplicado muestras de aguas naturales (superficial y subterránea), potable y residuales. Almacenar en cuarto frio todas las muestras desde el primer día. Se preservan llevándolas a pH cercano 2 mediante HNO_3 Analizar (digerir y leer) cada muestra por triplicado por día.
RECUPERACIÓN	A cada muestra adicionar una cantidad conocida de solución concentrada de hierro y manganeso para obtener adiciones de entre 50 y 100% del valor de la muestra y que se puedan analizar sin necesidad de dilución. Analizar (digerir y leer) 3 alícuotas de cada adicionado por día.
PRECISIÓN: Repetibilidad	Analizar soluciones, muestras por quintuplicado en un mismo día.
PRECISIÓN: Reproducibilidad	Entre días: Hacer las mismas mediciones de repetibilidad durante 3 días. Entre analistas: Realizar los mismos ensayos de repetibilidad con 1 analista diferente durante 1 días; pero solo para los estándares.

OBSERVACIONES:	
----------------	--

ANEXO I.

FORMATO DE VALIDACIÓN/VERIFICACION DE MÉTODOS ANALÍTICOS.

Mapa 1.
Valores críticos T para rechazo de datos

n	95%	N	95%	n	95%	n	95%
3	1,15	11	2,24	19	2,53	27	2,69
4	1,46	12	2,29	20	2,56	28	2,71
5	1,67	13	2,33	21	2,58	29	2,72
6	1,82	14	2,37	22	2,6	30	2,74
7	1,94	15	2,41	23	2,62	40	2,87
8	2,03	16	2,44	24	2,64	50	2,96
9	2,11	17	2,47	25	2,66	60	3,03
10	2,18	18	2,50	26	2,67	100	3,21

Mapa 2.
Valores de la distribución t para calcular LC 95 %

gl	95%	gl	95%	gl	95%	gl	95%
1	12,71	11	2,20	21	2,08	50	2,01
2	4,30	12	2,18	22	2,07	∞	1,96
3	3,18	13	2,16	23	2,07		
4	2,78	14	2,14	24	2,06		
5	2,57	15	2,13	25	2,06		
6	2,45	16	2,12	26	2,06		
7	2,36	17	2,11	27	2,05		
8	2,31	18	2,10	28	2,05		
9	2,26	19	2,09	29	2,05		
10	2,23	20	2,09	30	2,04		

Mapa 3.
Valores de la distribución t (99%) para calcular LDM

gl	99%	gl	99%	gl	99%	gl	99%
1	31,82	11	2,72	21	2,52	40	2,42
2	6,96	12	2,68	22	2,51	50	2,40
3	4,54	13	2,65	23	2,50	60	2,39
4	3,75	14	2,62	24	2,49	70	2,38
5	3,36	15	2,60	25	2,48	80	2,37
6	3,14	16	2,58	26	2,48	90	2,37
7	3,00	17	2,57	27	2,47	100	2,36
8	2,90	18	2,55	28	2,47	∞	2,33
9	2,82	19	2,54	29	2,46		
10	2,76	20	2,53	30	2,46		

TABLA DE LA DISTRIBUCIÓN t-Student

2 colas	80%	90%	95%	98%	99%
$\alpha/2$	0.10	0.05	0.025	0,01	0,0015
v					

1 cola	90%	95%	97.5%	99%	99,5%
α	0.10	0.05	0.025	0,01	0,0015
v					
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845
21	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787
26	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	1.314	1.703	2.053	2.473	2.771

Fuente: IDEAM, 2006